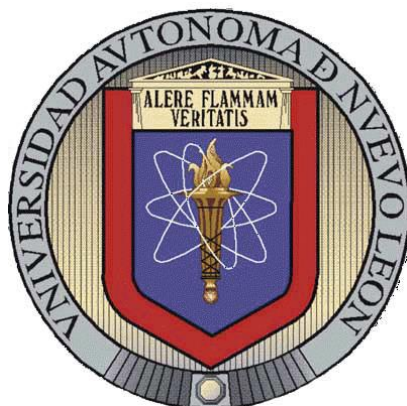


Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas



Desarrollo de nano-carbonos a partir de la pirólisis de MOFs para la remediación de petróleo disperso en agua.

Por:

M.C. CESAR MAXIMO OLIVA GONZÁLEZ

**Como requisito parcial para obtener el grado de Doctor
en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales**

Julio de 2021

Desarrollo de nano-carbonos a partir de la pirólisis de MOFs para la remediación de petróleo disperso en agua.

Comité de Tesis

Dr. Boris Ildusovich Kharissov
Presidente

Dra. María Idalia del Consuelo Gómez
Secretario

Dr. Tomás Constantino Hernández García
Vocal

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Vocal

Dr. Miguel Ángel Méndez-Rojas
Vocal

Dr. Francisco Enrique Longoria Rodríguez
Vocal

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Suplente

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
SUBDIRECTORA DE POSGRADO
Facultad de Ciencias Químicas

Dedicatoria

A mis padres:

Rosa Guadalupe Gonzales Guajardo y Julio Cesar Oliva Rosales

por su gran apoyo, infinito amor y su enorme paciencia

A mi hermana:

Consuelo Oliva González:

Por siempre estar apoyándome y dándome ánimos.

A mi novia:

Ana Patricia Arzola Ávila

Por acompañarme y apoyarme durante todo este largo
Camino.

Al Dr. Boris Ildusovich Kharissov:

Por permitir crecer de forma profesional y permitirme formar
parte de sus proyectos.

A mis maestros y compañeros:

Por enseñarme cosas nuevas todos los días y permitirme crecer
de manera personal e intelectual.

Área de trabajo

Este trabajo de tesis se desarrolló en el laboratorio de materiales I, ubicado en el segundo piso del centro de laboratorios especializados de la facultad de ciencias químicas, U.A.N.L, bajo la dirección general del Dr. Boris Ildusovich Kharissov, la Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada y la Dra. Lucy Teresa González Hernández.

Agradecimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) que me financiaron mediante una beca para poder dedicarme a tiempo completo con mis estudios y obtener mi grado de doctor en ciencias.

La Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) que me brindaron la oportunidad de emplear sus laboratorios laboratorios y sus equipos para llevar a cabo el proyecto, además, también debo de agradecer a sus excelentes investigadores, de los cuales me enseñaron muchas cosas y me dieron grandes contribuciones al proyecto.

Dr. Boris Ildusovich Kharissov, por darme el honor de trabajar con él en sus proyectos y brindarme numerosas oportunidades de desarrollo, así como enseñarme a mejorar de manera profesional, es un verdadero gusto trabajar con él.

A mi madre Rosa Guadalupe González Guajardo y mi padre Julio Cesar Oliva Rosales, que me han criado y educado de la manera más amorosa posible, demostrándome día a día la importancia del trabajo duro, además, de que siempre me han inspirado para mejorar como persona y seguir mis sueños.

A mi hermana Consuelo Oliva González que siempre me ha dado consejo durante todos estos años y me ha escuchado cuando lo he necesitado.

A mi novia Ana Patricia Arzola Ávila que estuvo a mi lado durante los tres años del doctorado, dándome ánimos y me ha demostrado con el ejemplo la gran disciplina del trabajo duro.

Resumen

Cesar Máximo Oliva González

Fecha de graduación: Junio, 2021

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas

Título: Desarrollo de nano-carbonos a partir de la pirólisis de MOFs para la remediación de petróleo disperso en agua.

Número de páginas: 83

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con

Orientación en Química de los Materiales

Campo de estudios: Ciencia de los materiales

Propósito y método de estudio: A través de la historia el petróleo ha formado una parte importante del desarrollo tecnológico de la humanidad. Sin embargo, este hidrocarburo también ha sido uno de los principales causantes de los desastres ambientales marítimos más importantes, causando severos daños al ecosistema. Por esta razón, muchos investigadores han desarrollado numerosos métodos para la remediación de petróleo disperso en agua, entre ellos destaca el uso de absorbentes, debido a que no dejan residuos secundarios y a que son sumamente sencillos de implementar. Entre todos los tipos de absorbentes que han sido reportados en la literatura, los materiales basados en estructuras de carbón destacan por su fácil fabricación y sus propiedades hidrofóbicas, es por eso, por lo que el objetivo de este trabajo es la fabricación de esponjas de carbón derivadas de la pirólisis en un solo paso de esponjas de melamina recubiertas con MOFs. Los MOFs mono-/bimetálicos sintetizados se caracterizaron empleando FT-IR, DRX, SEM y EDX, en total en este trabajo se fabricaron dieciocho esponjas de carbón diferentes y a cada una de ellas se le determinó sus propiedades hidrofóbicas, su reutilización y su capacidad para absorber petróleo según el procedimiento ASTM F726-99. Posteriormente, con los datos recolectados se evaluó su potencial como absorbentes para la remediación de derrames de petróleo en cuerpos de agua.

Contribución y conclusión: En este trabajo se reporta la fabricación de dieciocho esponjas de carbón fabricadas a partir de la pirólisis en un solo paso en atmósfera de nitrógeno de esponjas comerciales de melamina-formaldehído recubiertas con varios tipos de MOFs diferentes. La evaluación de las propiedades hidrofóbicas, de reutilización y de capacidad de absorción de petróleo de las esponjas demostraron que varios de estos materiales podrían ser utilizados para la absorción de petróleo, de entre todos, las tres esponjas que más destacan son Ni-BTC 300°C, Co-BTC 300°C y Ni/Co-BTC 300°C, debido a que cuentan con un ángulo de contacto $> 90^\circ$ y capacidades de absorción de petróleo de 41, 54.4 y 50.5 g/g respectivamente.

Firma del director: _____

Índice

Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas.....	xi
Lista de Abreviaturas	xii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2: MARCO TEORICO.....	6
2.1 Métodos para la remoción de petróleo en agua	6
2.2 Materiales sorbentes.....	7
2.3 Hidrofobicidad	8
2.4 Sorbentes a base de carbón	10
2.5 Carbón derivado de MOFs.....	11
2.6 Antecedentes.....	12
2.7 Revisión de la literatura	22
2.8 Aportación científica	25
2.9 Hipótesis	26
2.10 Objetivo General	26
2.11 Objetivos específicos	26
2.12 Metas académicas	27
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	28
3.1 Síntesis de los MOFs con ácido trimesico	28
3.2 Síntesis de los MOFs con 1-metilimidazol	29
3.3 Adición de los MOF a las esponjas.....	30
3.4 Pirólisis de las esponjas con los MOFs	31
3.5 Pruebas de absorción de petróleo	32
3.6 Técnicas de caracterización.....	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1 Síntesis de los MOFs	37
4.1.1 MOFs de BTC	37
4.1.2 MOFs de 1MI	45
4.2 Adición de los MOFs a las esponjas de melamina.....	52
4.3 Pirólisis de las esponjas con MOFs.....	53

4.4 Pruebas de hidrofobicidad	58
4.5 Pruebas de absorción de petróleo y reutilización.	60
5. CONCLUSIONES.....	68
6. RECOMENDACIONES	70
7. REFERENCIAS	71

Lista de Figuras

Figura 1.- Gráfica realizada a partir de los datos del anuario estadístico de energía mundial (Enerdata) ¹ , donde se muestra el desglose de consumo por energía en forma porcentual del año 2019.....	1
Figura 2 Mapa que muestra en color negro las zonas afectadas por derrames de petróleo hasta el año 2018, además, muestra cuantas toneladas del hidrocarburo se vertieron en dicha zona, los datos fueron obtenidos de la página web REUTERS GRAPHICS ⁷	2
Figura 3 En la parte superior se muestra las micrografías de las esponjas de poliuretano recubiertas con nanodiamantes fabricadas por Ning Cao et.al. ⁵⁷ , mientras en la parte inferior se puede observar una prueba de como estas esponjas absorben una gota de tolueno sumergida en agua. Imagen reproducida con permiso de Elsevier.....	14
Figura 4 Micrografías de SEM de las esponjas de poliuretano antes y después de ser recubiertas con C-dot/PDMS, fabricadas por Seema Singh et.al. ⁵⁸ . Imagen reproducida con permiso de Elsevier.	15
Figura 5 Esquema que ejemplifica todos los materiales fabricados en este trabajo de tesis.....	26
Figura 6 Reacción general de la síntesis de los MOFs que emplean como ligante BTC.	29
Figura 7 Reacción general de la síntesis de los MOFs que emplean como ligante 1-MI.	30
Figura 8 Imagen que ejemplifica como se determina el ángulo de contacto entre una gota de agua y una superficie.	34

Figura 9 Especies que se forman durante la síntesis de los MOF de BTC, además, también se muestra las posibles configuraciones que se pueden formar entre el centro de coordinación y los ligantes	37
Figura 10 Espectros FT-IR de los MOF de BTC mono- y bimetalicos con cobalto y níquel, sintetizados por precipitación.	39
Figura 11 Difractogramas de DRX de los MOF de BTC: a) BTC-Ni comparado con el trabajo realizado por. F. Israr, et al. ¹¹¹ b) BTC-Co comparado con el trabajo realizado N. Yang, et al. ¹¹²	41
Figura 12 Comparación de los difractogramas de DRX de los MOF de BTC mono- y bimetalicos de cobalto y níquel.	42
Figura 13 Micrografías de los MOFs mono- y bimetalicos de BTC y su mapeo elemental realizado con la técnica de EDX.....	45
Figura 14 Espectros FT-IR de los MOF de 1-MI mono- y bimetalicos con cobalto y níquel, sintetizados por precipitación.	47
Figura 15 Comparativa de los difractogramas de DRX de los MOF de 1MI y los difractogramas de precursores e impurezas obtenidos de Crystallography Open Database (COD): a) 1MI-Ni comparado con las difractogramas del Ni(OH) ₂ (COD ID: 1011134) y Ni(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (COD ID: 2106177) b) 1MI-Co comparado con las difractogramas del Co(OH) ₂ (COD ID: 1010267) y Co(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (COD ID: 1526307).	49
Figura 16 Comparación de los difractogramas de DRX de los MOF de 1MI mono- y bimetalicos de cobalto y níquel.	49
Figura 17 Micrografías de los MOF mono- y bimetalicos de 1MI y su mapeo elemental realizado con la técnica de EDX.....	51
Figura 18 Micrografías de los MOF de 1MI y BTC sobre las esponjas de melamina.	53

Figura 19 Micrografías de las esponjas con los MOF de BTC, pirolisadas a 300, 500 y 700°C.	55
Figura 20 Micrografías de las esponjas con los MOF de 1MI, pirolisadas a 300, 500 y 700°C.	57
Figura 21 Medición del ángulo de contacto con Image J, utilizando el DropSnake plugin y el LB-ADSA (Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis) plugin.	60
Figura 22 Capacidad de absorción de las esponjas de carbono utilizando el método ASTM F726-99.	62
Figura 23 Grafica que muestra el desempeño durante los ciclos de absorción/desorción, de las esponjas de carbón sintetizadas en este trabajo de tesis.	65

Lista de Tablas

Tabla 1 Recopilación bibliográfica de las capacidades de absorción de petróleo en distintos materiales basados en estructuras de carbón.....	21
Tabla 2 Valores obtenidos de la estimación del tamaño de cristalito de los MOFs mono- y bimetálicos, obtenidos con BTC como ligante.....	43
Tabla 3 Valores obtenidos de la estimación del tamaño de cristalito de los MOFs mono- y bimetálicos, obtenidos con 1MI como ligante.	50
Tabla 4 Comparativa entre las capacidades de absorción ordenadas de forma descendente, de los materiales fabricados a partir de MOFs recopilados en la sección de antecedentes y las tres mejores esponjas de carbón obtenidas en este trabajo de tesis (Los materiales resaltados).....	66

Lista de Abreviaturas

1MI - 1-metilimidazol

2MI - 2-metilimidazol

CA - Contact angle (Ángulo de contacto con el agua)

BTC - Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (Ácido trimesico)

CNT - Carbon Nanotube (Nanotubos de carbono)

DRX - Difracción de rayos-X

DDT - 1-dodecanotiol

EDX - Energía Dispersiva de Rayos X

FCQ - Facultad de Ciencias Químicas

FE-SEM - Field Emission Scanning Electron Microscopes (Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo)

FT-IR - Fourier Transform infrared spectroscopy (Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier)

EPU - Esponja de poliuretano

Esp-MF - Esponja de Melamina-formaldehído

MIL - Material Institut Lavosier (MOFs con polimorfismo)

MOF - Metal-organic framework (Marcos metal-orgánicos)

DMF - N,N-dimetilformamida

ND – Carbon nanodiamond (Nanodiamantes de carbón)

C-dot – Carbon nanodots (Nano-puntos de carbón)

PDMS - Polidimetilsiloxano

PD - Polidopamina

PU - Poliuretano

SEM - Scanning Electron Microscopy (Microscopía electrónica de barrido)

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El petróleo ha sido promotor del desarrollo tecnológico de la humanidad, debido a la gran cantidad de derivados que se pueden obtener de dicho hidrocarburo, como por ejemplo parafina, lubricantes, queroseno, poliestireno, disolventes, etc., pero su principal aporte ha sido su papel como fuente de energía. Actualmente este recurso aporta el 32% de la energía total consumida en el mundo tal y como se puede ver en la Figura 1¹.

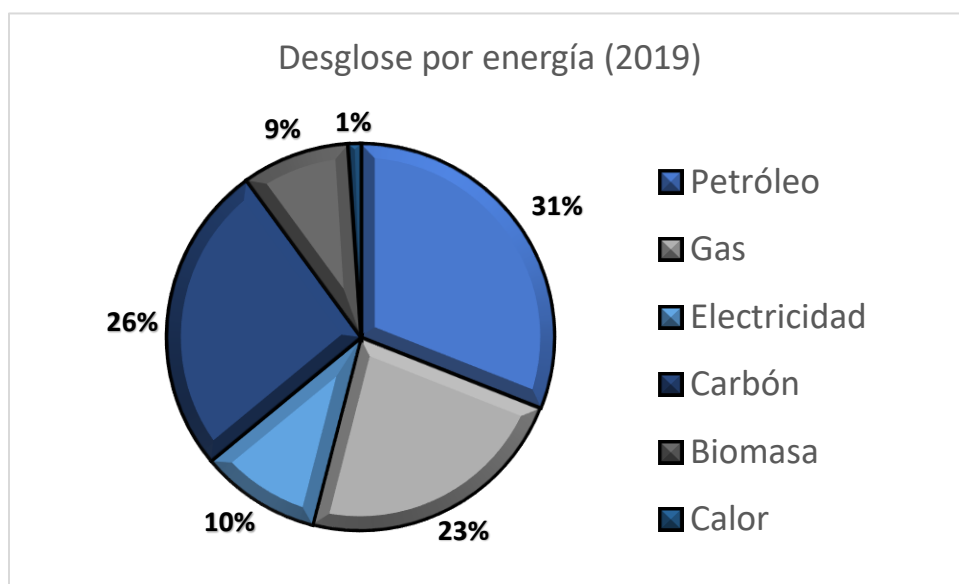


Figura 1.- Gráfica realizada a partir de los datos del anuario estadístico de energía mundial (Enerdata)¹, donde se muestra el desglose de consumo por energía en forma porcentual del año 2019.

El aumento de la demanda energética por el crecimiento de la población y el desarrollo tecnológico del ser humano, ha generado un aumento en el consumo del petróleo², por lo cual, los investigadores se han dedicado a resolver las problemáticas que aquejan la industria petrolera. Entre las principales etapas a las que se somete el crudo de petróleo, se encuentran: la extracción, la refinación, el

transporte y el almacenamiento³, cada una de estas etapas presentan sus propios desafíos, siendo las más notables, las problemáticas que provienen del transporte y almacenamiento del crudo de petróleo.

En la actualidad cada vez es más frecuente el transporte del crudo de petróleo por vías marítimas⁴, además, una gran cantidad de sus yacimientos se encuentran en el fondo de los océanos, lo que conlleva a que el riesgo de derrames en dichos cuerpos de agua este cada vez más presente⁵, especialmente por errores humanos. Algunos de los derrames más importantes que se han suscitado a través de la historia se pueden ver en la Figura 2. Adicionalmente, la contaminación de petróleo en agua también se puede dar por el agua residual empleada en las actividades de la industria petrolera, tan solo en Colombia, el sector de hidrocarburos consume aproximadamente 0.154 millones m³ por día⁶.

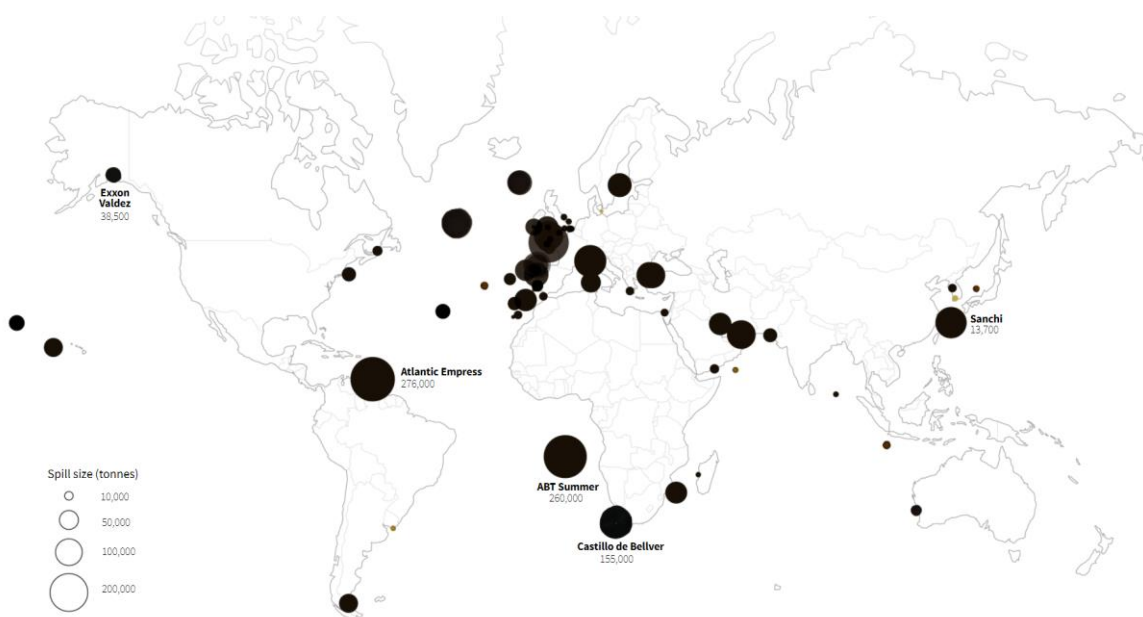


Figura 2 Mapa que muestra en color negro las zonas afectadas por derrames de petróleo hasta el año 2018, además, muestra cuantas toneladas del hidrocarburo se vertieron en dicha zona, los datos fueron obtenidos de la página web REUTERS GRAPHICS⁷.

El daño a la salud de los animales que hacen uso del agua contaminada de petróleo y la contaminación de los sedimentos del lecho marino por las fracciones más pesadas del petróleo⁸, son algunos de los principales daños al medio ambiente que causa la contaminación con dicho hidrocarburo. Los efectos negativos que causa el crudo de petróleo son debido a que puede contener sustancias de alto riesgo ambiental como benceno, tolueno, xileno, naftalenos, fenantrenos^{9,10}. Además, de algunos metales como cromo, cadmio, cobalto, hierro y bario, dependiendo del yacimiento de donde extrajo el crudo.

Por su parte, los principales efectos negativos que le ocasiona a los seres humanos, es que nos impide el uso del agua contaminada en actividades agrícolas y para consumo¹¹. Además, los derrames de petróleo producen grandes pérdidas económicas debido al costo necesario para purificar las áreas afectadas. Adicionalmente, en la mayoría de los casos no es posible recuperar todo el crudo de petróleo derramado, lo cual se traduce como una pérdida económica adicional, causada por estos incidentes.

Debido a lo mencionado anteriormente, se han generado e implementado una gran variedad de contramedidas para la remediación de aguas contaminadas con petróleo¹². Algunas de las más utilizadas son: espumadores, sorbentes, dispersantes, biorremediación y quema *in situ*¹³.

Pese a que existen un gran número de contramedidas algunas de ellas cuentan con desventajas importantes como por ejemplo: los espumadores que solo son efectivos para los aceites de alta viscosidad, por otra parte, los dispersantes¹⁴, presentan efectos adversos al medio ambiente a los que generalmente no se les da seguimiento. Por el contrario, los sorbentes no suelen tener efectos adversos después de su implementación, son capaces de absorber distintos tipos de petróleo

y son fáciles de implementar en casos de emergencia, es por eso que suelen ser ampliamente investigados¹⁵.

Los sorbentes utilizados para remover petróleo en agua, suelen tener como principal característica ser altamente hidrofóbicos¹⁶ para poder absorber solamente el hidrocarburo. Entre las principales ventajas de este tipo de materiales se encuentran: ser prácticos, reutilizables, no dejan residuos y generalmente se puede recuperar el petróleo absorbido, algunos ejemplos de estos materiales son: las esponjas hidrofóbicas, las mallas metálicas fabricadas con ácidos grasos, las membranas que contienen polímeros, entre otros.^{17,18}

Actualmente existe un gran número de investigaciones que se enfocan en generar esponjas con grandes capacidades para absorber hidrocarburos¹⁹, la gran mayoría de los reportes generan compósitos de esponjas ya existentes de poliuretano, alcohol polivinílico y melamina con distintos alótropos de carbono²⁰, el material del carbón incorporado a las esponjas aumenta su hidrofobicidad y su afinidad por los hidrocarburos.

Por su parte, los compositos de carbón con óxidos metálicos se han convertido en materiales funcionales altamente solicitados debido a su gran cantidad de aplicaciones, entre ellas se encuentran la remoción de contaminantes y la catálisis²¹, cabe señalar que los marcos orgánicos metálicos (MOF) se han considerado como precursores interesantes para obtener varios híbridos de metal/carbón²², debido a las estructuras jerárquicas y los contenidos metálicos de los MOF.

Los MOFs carbonizados, aunque prometedores, se obtienen típicamente como polvo fino; por lo tanto, algunos investigadores han optado por colocarlos sobre

distintos materiales de soporte para facilitar su implementación en operaciones prácticas, si los MOF carbonizados pueden inmovilizarse sobre esponjas como soporte, poseerán grandes ventajas debido a la combinación de sus estructuras micro/nanoporosas y propiedades del carbón derivado de MOF, que pueden ser favorables para la absorción, la separación, la catálisis, entre otras aplicaciones más.

Con base en los graves problemas ambientales que causan los derrames de petróleo y la actual demanda de la obtención de sorbentes con propiedades hidrofóbicas, además de un mínimo impacto ambiental después de su implementación, este trabajo se enfoca en la producción de esponjas de carbono derivadas de la pirólisis de esponjas de melamina recubiertas con MOF mono- y bimetalicos.

CAPÍTULO 2: MARCO TEORICO

2.1 Métodos para la remoción de petróleo en agua

Existe una gran variedad de métodos para la eliminación de petróleo disperso en agua, los cuales se pueden clasificar principalmente en tres: mecánicos, químicos y biológicos²³, cada uno de estos tipos de métodos cuenta con sus respectivas ventajas y desventajas, las cuales se mencionarán a continuación:

Los métodos mecánicos tienen como principal característica remover el crudo de petróleo mediante procesos que no alteran la composición química del mismo, algunos ejemplos incluyen el uso de skimmers, barreras, plumas y sorbentes sintéticos o naturales. Entre las principales ventajas de estos métodos se encuentra su bajo costo, su gran rapidez de implementación y que no es necesario tener un conocimiento profundo de la composición del crudo que se planea remover. Por el contrario, entre sus principales desventajas está el alto costo de algunos de los materiales disponibles comercialmente, la alta cantidad que se requieren de estos materiales y su limitada capacidad para remover el crudo de petróleo.

En cuanto a los métodos químicos, son métodos que producen cambios químicos en la composición del crudo del petróleo, ya sea mediante la aplicación de energía o de alguna sustancia, para convertir las cadenas complejas en cadenas sencillas y se vuelvan menos dañinas para el medio ambiente. Entre los métodos de esta clasificación se encuentran²⁴, la quema *in situ*, el uso de solidificadores y los dispersantes químicos. Si bien este tipo de estrategias son relativamente menos costosas que los métodos físicos y cuentan con menos mano de obra, presentan dos grandes desventajas, la primera es la pérdida total del hidrocarburo y la

segunda son los compuestos residuales producidos por estos métodos que siguen teniendo impactos negativos en el medio ambiente, aunque a menor escala.

Los métodos biológicos son quizás los más recientes, estos métodos implican el uso de la biorremediación, que utiliza bacterias anaerobias, aerobias y otros microorganismos para alterar, transferir y descomponer los hidrocarburos del petróleo en otras sustancias tales como ácidos grasos, gas carbónico y agua²⁵, este proceso es lento y puede requerir de meses e incluso años, adicionalmente, es necesario un conocimiento profundo de la composición del crudo, adicionalmente, su eficiencia depende en gran escala de las condiciones como temperatura y pH.

Entre los distintos tipos de métodos mencionados anteriormente, podemos observar que los métodos mecánicos, aunque son un poco más rudimentarios suelen ser más prácticos, rápidos y no generan residuos secundarios dañinos para el medio ambiente, cabe resaltar, que los métodos físicos más eficientes son los sorbentes. Adicionalmente, suelen ser los de menor costo de producción, es por ello que un gran número de investigaciones se han enfocado en encontrar nuevos materiales que puedan cumplir la función de sorbentes para la remoción de petróleo disperso en agua.

2.2 Materiales sorbentes

Los materiales sorbentes son aquellos que tienen la capacidad de absorber o adsorber otros materiales. La absorción es un proceso fisicoquímico en el que el absorbato (que puede estar formado por una o varias especies químicas) ya sea en forma de gas o de líquido, ingresa al interior de absorbente, difundándose en su estructura tridimensional. Adicionalmente, también se puede dar el caso de que el

absorbato se acumule en la interfase entre la fase sólida y la fase líquida del absorbente²⁶.

Los materiales que se emplean como sorbentes de petróleo suelen tener una alta porosidad, ya sea en forma de macro-, meso- o nanoporos y una alta área superficial. A través de la historia se han empleado gran variedad de sorbentes para la remediación de derrames de petróleo, algunos de ellos son: los adsorbentes inorgánicos sólidos, los absorbentes inorgánicos porosos, los absorbentes orgánicos naturales y por último los absorbentes poliméricos sintéticos²⁷.

Aunque muchos materiales que poseen estructuras porosas y cuentan con alta área superficial pueden funcionar como sorbentes de petróleo como, por ejemplo: el aserrín, las fibras de lana y las zeolitas, sin embargo, estos materiales no son eficaces para ser implementados en aguas contaminadas con el preciado hidrocarburo, debido a que poseen algunos inconvenientes importantes tales como bajas capacidades de absorción, baja reciclabilidad y selectividad, los problemas que presentan estos materiales son debido a que absorben tanto agua como petróleo, en otras palabras, no presentan hidrofobicidad.

2.3 Hidrofobicidad

La hidrofobicidad de un material depende de la topografía y la composición química de la superficie²⁸, es posible crear superficies hidrofóbicas artificiales mediante la introducción de asperezas a micro- y nano-escala, lo que reduce la energía superficial del material^{29–31}. Para materiales rugosos hidrófobos, existen dos posibles estados de humectación:

- La gota puede saltar entre los picos de las rugosidades (el estado de Wenzel)³² y estar en contacto completo con la superficie sólida (humectación homogénea).
- La gota puede suspenderse encima de las asperezas (el estado de Cassie-Baxter)³³ y el aire atrapado se encuentra atrapado entre las asperezas, (humectación heterogénea).

Las relaciones entre el ángulo de contacto con el agua (CA). en una superficie rugosa ($\theta_{aspereza}$) y una superficie plana (θ_{plano}), para humectaciones homogéneas y heterogéneas, se describen por las ecuaciones de Wenzel y de Cassie-Baxter (Ecuación 1 y 2), respectivamente, estas dos ecuaciones se muestran a continuación:

Ecuación 1: *Ecuación de Wenzel* $\cos\theta_{aspereza} = r \cos\theta_{plano}$

Ecuación 2: *Ecuación de Cassie – Baxter* $\cos\theta_{aspereza} = \phi_s \cos\theta_{plano} - (1 - \phi_s)$

Donde r es el factor de rugosidad, definido como la relación del área real de superficie a la geométrica, y ϕ_s es la fracción de área de la superficie sólida que entra en contacto con el agua. Ambas teorías señalan que una superficie rugosa es esencial para mejorar la hidrofobicidad y se usan comúnmente para explicar el comportamiento de humectación en superficies rugosas hidrófobas.

Por otra parte, están los materiales que por la naturaleza química de su superficie son hidrofóbicos, esto es explicado por la ausencia de grupos superficiales hidrófilos, electronegativos que interactúen con el agua y forman puentes de hidrógeno³⁴, lo que impide la absorción de moléculas de agua.

Entre los numerosos grupos orgánicos, los oxigenados ácidos proveen a la superficie de los materiales un carácter polar, lo que provoca que tengan propiedades hidrofílicas, algunos ejemplos de estos grupos son los carboxílicos, lactónicos y fenólicos. Por el contrario, los grupos oxigenados básicos como los cromenos, pironas, éteres y carbonilos, brindan a los materiales propiedades hidrofóbicas y a su vez favorece las interacciones con moléculas orgánicas de baja polaridad³⁵.

2.4 Sorbentes a base de carbón

Un material sorbente ideal debe tener alta porosidad, gran área superficial, ser selectivo, presentar una excelente reciclabilidad y en el caso de sorbentes de petróleo en agua, una alta hidrofobicidad. Los polímeros microporosos y los materiales a base de carbón cumplen con las características anteriormente mencionadas^{36,37}, no obstante, pese a que los polímeros microporosos se han utilizado como materiales absorbentes, tienden a tardar mucho en degradarse, lo que causa que se vuelva un riesgo ambiental y ecológico. Adicionalmente, tienen propiedades mecánicas frágiles. Además, los métodos de preparación de estos materiales son relativamente tardados y complicados.

Por su parte los sorbentes de carbón poroso hidrofóbico pueden ser producidos por varios métodos, presentan un área superficial alta, baja densidad, excelente flexibilidad, buena estabilidad química, respeto al medio ambiente y gran porosidad. Estas características hacen a los materiales de carbón los candidatos prometedores para la filtración de agua, la separación de agua/aceite, la limpieza de derrames de petróleo y la separación de gases³⁸.

El carbón como componente principal en la fabricación de absorbentes para la absorción de petróleo en agua ha sido implementado principalmente en tres formas³⁹, las cuales se describen a continuación:

- Esponjas: se describen como esponja a todos aquellos materiales de baja densidad que presentan estructuras tridimensionales de poros interconectados⁴⁰.
- Fibras: se definen como aquellos filamentos los cuales su longitud equivale a por lo menos 100 veces su propio diámetro⁴¹.
- Láminas y películas: las láminas se definen como la forma en donde el material se extienden en gran medida en dos de sus tres dimensiones. Por su parte, se considera una película delgada a un material sobre un sustrato que cuenta con un espesor menor a 500 nm⁴².

2.5 Carbón derivado de MOFs

En las últimas décadas se han desarrollado diversas metodologías para generar nanomateriales a base de carbón, incluido el carbón poroso, el carbón poroso dopado con heteroátomos y el carbón poroso decorado con metales u óxidos metálicos^{43,44}, entre las metodologías más investigadas para producir este tipo de carbón se encuentra marcos metal-orgánicos (MOF) como plantillas de sacrificio.

Los MOF son materiales porosos cristalinos contruidos a partir de la unión de iones metálicos con ligandos orgánicos en una estructura porosa 3D⁴⁵. Los nanomateriales a base de carbón derivados de MOF poseen algunas ventajas como una alta área superficial, alta porosidad y pueden ser funcionalizados fácilmente con heteroátomos, metales u óxidos metálicos, debido a estas ventajas, los derivados de carbón provenientes de MOF se han investigado para un gran número de aplicaciones en las áreas de catálisis, energía y medio ambiente, incluidas las

baterías (por ejemplo, iones de litio^{46,47}, litio-azufre^{48,49}, baterías de litio-aire⁵⁰, supercondensadores^{51,52} y separación de gases^{53,54}.

La pirólisis de MOF bajo una atmósfera inerte a una temperatura adecuada, puede permitir que los centros de coordinación de los MOFs puedan transformarse en nanopartículas metálicas, nanoestructuras de óxido metálico o ambas, dependiendo del potencial de reducción de los átomos metálicos presentes en los MOFs⁵⁵ que están altamente dispersos en la matriz de carbón. En comparación con los precursores convencionales, como las ftalocianinas y porfirinas que contienen metales de transición, hay una serie de ventajas en el uso de MOFs como precursores para sintetizar materiales de carbón poroso, las cuales se mencionan a continuación:

- Existe una gran variedad de MOFs con diferentes iones metálicos, ligantes orgánicos, morfologías y estructuras, que pueden transformarse en derivados de carbón, lo cual otorga una gran variedad de opciones dependiendo de la aplicación en la que se quiera implementar.
- La alternancia periódica de los iones metálicos con los ligandos orgánicos en las estructuras MOF puede desempeñar un papel importante en la prevención de la agregación de nanopartículas en sus formas metálicas u óxidos metálicos en los procesos de pirólisis.
- La mayoría de los MOFs tienen volúmenes de poros muy altos, que permiten la entrada y la adición de precursores adicionales dentro de los poros.

2.6 Antecedentes

En la actualidad, existen numerosas investigaciones que utilizan como base esponjas disponibles comercialmente funcionalizadas con nanoestructuras de carbón, como por ejemplo la investigación realizada por *Huaiyuan Wang et.al.* en el

año 2015⁵⁶, donde generaron esponjas de poliuretano (PU) reforzadas con nanotubos de carbón, sintetizadas mediante la autopolimerización oxidativa de la dopamina y la reacción de la dopamina hidrófila con octadecilamina hidrofóbica.

La esponja sintetizada por el método de autopolimerización oxidativa presentó propiedades superhidrófobas y superoleofílicas que le permitieron absorber varios tipos de aceites, llegando a tener una capacidad de absorción de 34.9 veces su propio peso, los aceites absorbidos se pueden recolectar mediante un simple proceso de exprimido, cabe mencionar que el absorbente se puede reutilizar hasta 150 veces, manteniendo su alta capacidad de absorción, además, la resistencia mecánica de la esponja mejoró debido al refuerzo estructural de los nanotubos de carbón en el esqueleto de esponja.

Similar al reporte anterior *Ning Cao et.al.*⁵⁷ en el año 2017 empleó esponjas de poliuretano, pero a diferencia del anterior en este reporte a la estructura de las esponjas se le anclaron nanodiamantes de carbón (ND) modificados utilizando polidopamina (PD) como adhesivo (Figura 3). Para funcionalizar los nanodiamantes, primero se hidroxilaron, después se recubrieron con PD y por último se hicieron reaccionar con perfluorodecanotiol.

El anclaje de los nano-diamantes funcionalizados en la esponja de poliuretano (EPU) se llevó a cabo mediante el método de recubrimiento por inmersión, en una dispersión de los nano-diamantes funcionalizados en etanol, a temperatura ambiente durante dos horas.

Las esponjas con ND funcionalizados tuvieron una capacidad de absorción de petróleo en agua de 31.2 g de petróleo/g de sustrato y un ángulo de contacto de 150° con el agua, lo que permite que sea un material altamente hidrofóbico, el material puede ser reutilizado hasta 10 veces sin tener pérdidas significativas de su capacidad de absorción.

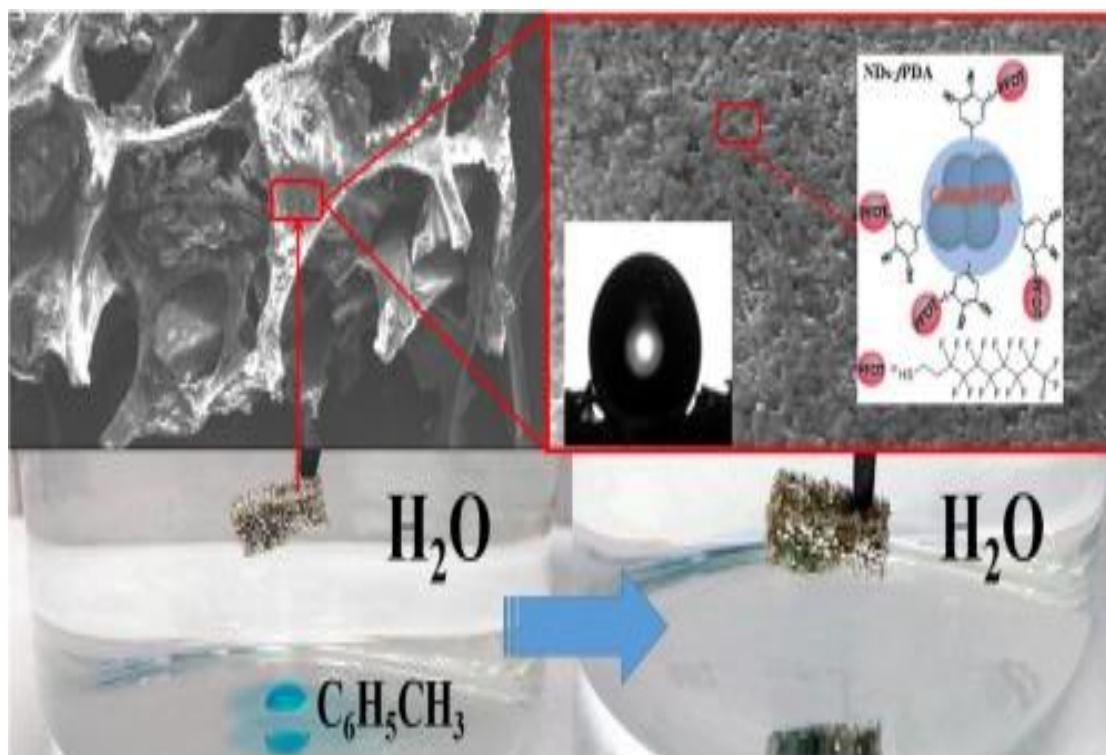


Figura 3 En la parte superior se muestra las micrografías de las esponjas de poliuretano recubiertas con nanodiamantes fabricadas por Ning Cao *et.al.*⁵⁷, mientras en la parte inferior se puede observar una prueba de como estas esponjas absorben una gota de tolueno sumergida en agua. Imagen reproducida con permiso de Elsevier.

En años más recientes las EPU también han sido implementadas con otras nanoestructuras, como los nano-puntos de carbón (C-dot), tal y como podemos apreciar en el trabajo realizado por Seema Singh *et.al.*⁵⁸ en el año 2020, donde fabricaron EPU altamente porosas, recubiertas con una capa de polidimetilsiloxano (PDMS) y con incrustaciones de C-dot (Figura 4), adicionalmente, para mejorar la capacidad de absorción de la esponja, durante el proceso de absorción las muestras fueron expuestas a luz solar, con la finalidad de que los C-dot absorban la irradiación solar y después la irradie en forma de calor, provocando la disminución de la viscosidad del petróleo y permitiendo que el hidrocarburo ingrese con mayor facilidad al interior de la esponja.

Las esponjas de poliuretano/PDMS/C-dot demostraron tener buenas propiedades hidrofóbicas, además de soportar hasta 20 ciclos de absorción/desorción sin que disminuyera su desempeño como absorbente. Otra ventaja es que la desorción del petróleo en el interior de la esponja se llevó a cabo mediante un simple proceso de extrusión. Sin embargo, la capacidad de absorción del material fue de tan solo 34g/g, esta capacidad es relativamente baja, considerando que esta capacidad de absorción se obtuvo en las condiciones más óptimas bajo la irradiación solar.

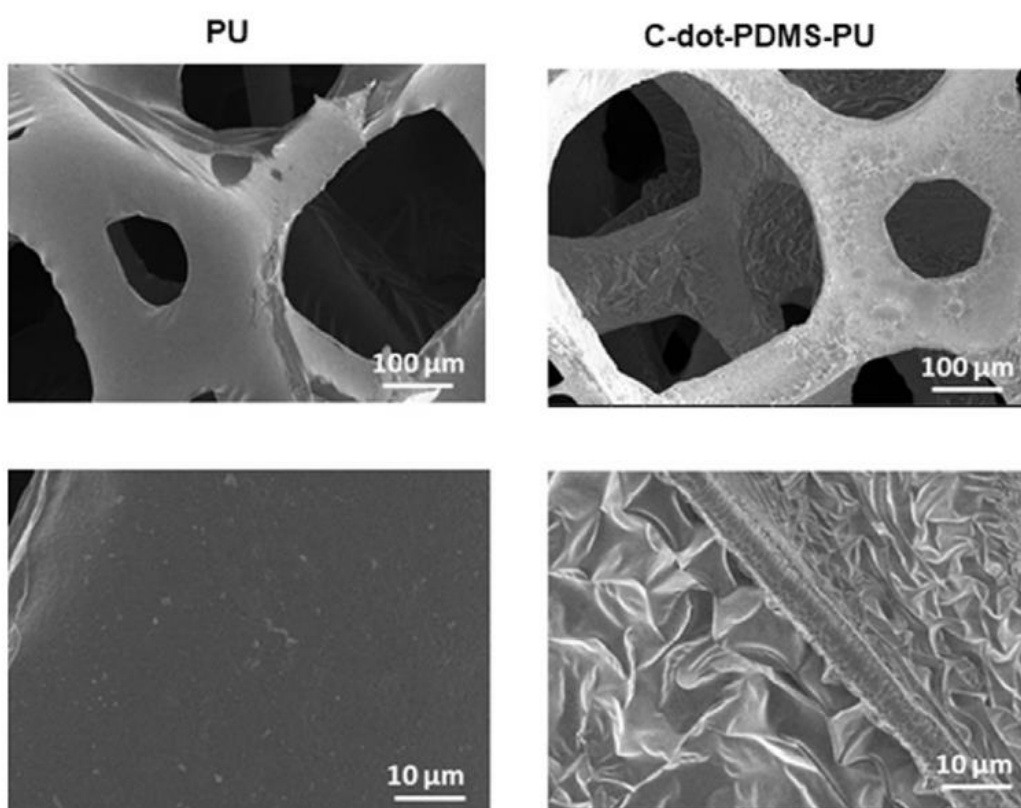


Figura 4 Micrografías de SEM de las esponjas de poliuretano antes y después de ser recubiertas con C-dot/PDMS, fabricadas por Seema Singh et.al.⁵⁸. Imagen reproducida con permiso de Elsevier.

Por su parte *Maryam Khosravi et.al.*⁵⁹ en el año 2015 también sintetizaron esponjas altamente hidrófobas y altamente oleofílicas a partir de EPU, sin embargo, en este trabajo no se usaron nanoestructuras de carbón, para lograr la hidrofobicidad y oleofilicidad del material, las EPU fueron sumergidas en soluciones de cloruro férrico

y etanol, utilizando el método de deposición en fase vapor, seguida de una polimerización con polipirrol y por último una modificación con ácido palmítico. En este caso, la esponja tuvo una capacidad de absorción de 45 g/g, superando a las esponjas anteriormente mencionadas, además, este material también se puede comprimir repetidamente sin colapsar. Por lo tanto, los aceites absorbidos se pueden recolectar fácilmente mediante extrusión mecánica de la esponja.

A diferencia de los reportes anteriormente mencionados, *Shi Qiu et.al.*⁶⁰ en el año 2015 reportó la síntesis de esponjas capaces de absorber distintos aceites en agua, entre ellos petróleo, el material fue sintetizado usando como sustrato principal esponjas de melamina, las cuales se encuentran disponibles comercialmente, además, debido a su microestructura, son capaces de absorber varias veces su peso en líquido.

La esponja de carbón macro/mesoporoso de esponja de melamina (Esp-MF) reportada por *Shi Qiu et.al.*⁶⁰, se generó mediante una nueva estrategia que implica el autoensamblaje y revestimientos del copolímero de bloque Pluronic F127, mezclado con resol sobre la Esp-MF. Una vez obtenido el material se sometió a un proceso de pirólisis a temperaturas desde 350 a 1000 °C, durante 2 h en atmósfera de nitrógeno.

Entre las propiedades presentes en la esponja de carbón macro/mesoporoso se encuentran una alta porosidad, excelente hidrofobicidad y una capacidad de absorción de petróleo en agua de 120% en peso, cabe mencionar que el material presenta una alta resistencia al fuego, con lo cual, el petróleo absorbido puede ser eliminado mediante su quema en el monolito, dejándolo óptimo para ser reutilizado.

Si bien el material mencionado anteriormente, no ha contado con la mayor capacidad de absorción que los materiales basados en esponjas de poliuretano, nos permite conocer las ventajas de tomar como base las esponjas de melamina para la síntesis de absorbentes de aceites. Investigaciones más recientes se enfocan en procesos más sencillos utilizando las esponjas de melamina como material de partida.

Un gran ejemplo de lo mencionado en el párrafo anterior es el material reportado por *Aude Stolz et.al.*⁶¹ en el año 2016, donde elaboraron y caracterizaron esponjas hidrofóbicas a partir de melamina, obtenidas mediante un proceso de carbonización en un solo paso a temperaturas de 500 y 600°C durante 1h bajo atmósfera de nitrógeno. Las esponjas obtenidas obtuvieron una porosidad del 99.5%, una densidad de 7mg/cm³, un CA que va desde 120° a 140°, lo cual lo hace un material altamente hidrofóbico y una capacidad de absorción de 93 g/g.

Por si solo los MOFs también han sido utilizados sin necesidad de carbonización, sin embargo, la gran mayoría de los MOFs suelen presentar una descomposición acelerada en contacto con el agua, por lo cual, requieren de MOFs con síntesis más complejas, un ejemplo de esponjas recubiertas con MOFs empleadas para la absorción de petróleo es el reportado por Xiaoxu Dong *et.al.*⁶² en el año 2020, quienes prepararon una esponja superoleofílica a partir de esponjas de melamina recubiertas con PD, MIL-53 (Fe) y 1-dodecanotiol (DDT).

Las esponjas de melamina recubiertas con MIL-DDT presentaron una capacidad de absorción de 120.2 g/g para cloroformo y 54.1 g/g en el caso de petróleo, además de contar con un ángulo de contacto de 151.8°. Sin embargo la suma de las horas de síntesis es de 18 horas, donde 12 h son para la fabricación del MOF a una temperatura constante de 150 °C y 6 h se utilizan en el recubrimiento de la esponja sin contar la etapa de secado, por esta razón, la pirolisis de los MOFs es una de las

formas más rápidas, sencillas y baratas, para conservar las propiedades superficiales del material y presenten buena estabilidad frente a las moléculas de agua.

Existen varios trabajos en la literatura donde emplean la pirolisis para proveer a los MOFs de propiedades hidrofóbicas, como por ejemplo el trabajo realizado por Kun-Yi, *Andrew Lin et.al.*⁶³ produjeron esponjas de carbono magnéticas derivadas de MOFs, mediante una técnica de autoensamblaje y carbonización de estructuras metal-orgánicas con esponjas de carbón, en este caso en particular se utilizó el MOF ZIF-67 basado en cobalto sobre esponjas de carbón, el producto obtenido después de la carbonización tiene una capacidad de absorción de 61 g/g, los autores mencionan que el material puede ser reutilizado al realizarle lavados con etanol, el material a su vez también se puede remover de las soluciones mediante el uso de imanes.

Si bien el material obtenido por *Kun-Yi Andrew Lin et.al.*⁶³ utiliza los MOFs pirolizados para aportar distintas propiedades a las esponjas de melamina, los MOFs pirolizados son excelentes para obtener distintos alótropos de carbón que han sido estudiadas para ser implementados en la separación de contaminantes y purificación de aguas⁶⁴. Adicionalmente, existen algunos trabajos donde estos derivados de MOFs carbonizados se han empleado sin ningún material de soporte para combatir los derrames de petróleo, como por ejemplo el trabajo reportado por *Abhik Banerjee et.al.*⁶⁵ en el año 2012 que sintetizaron un compuesto de carbono con alta área superficial y gran porosidad que contiene partículas de magnetita a partir de la pirólisis de MOFs de hierro. Los MOFs empleados en este trabajo se sintetizaron utilizando como precursores ácido ftálico y cloruro férrico hexahidratado, en N,N-dimetilformamida (DMF), calentándolo a 120°C durante dos horas, posteriormente el material recibió un tratamiento de pirólisis. El material después del tratamiento de pirólisis presentó una capacidad de absorción de petróleo de 40 g/g, morfología de nano barras, alta hidrofobicidad y propiedades

magnéticas, cabe mencionar que el material puede reutilizarse hasta 40 veces sin disminuir significativamente su capacidad de absorción, la desorción se llevó a cabo mediante lavados.

En años más recientes se han reportado nuevos materiales de carbón derivado de MOF, como por ejemplo el reportado por *Xiao Ge et.al.*⁶⁶ en el año 2019, donde sintetizaron los MOF directamente en la superficie de la Esp-MF, utilizando como precursores, ácido teraftálico como ligante y para el catión utilizaron nitrato de cobalto(II) hexahidratado, mediante la técnica solvothermal en fase vapor. Para la fabricación del monolito de carbón, la esponja con los MOF fue pirolizada en atmósfera de nitrógeno a 700°C durante 2 h, obteniendo un material capaz de absorber hasta 160 g/g de gasolina y 200 g/g de diésel, con una capacidad de reutilización de 20 ciclos de absorción y desorción perdiendo solo el 1% de su capacidad de absorción.

En el trabajo anteriormente mencionado, se debe resaltar que utilizaron varias técnicas para desorber el diésel y la gasolina, que va desde la combustión del material absorbido hasta un simple exprimido de la esponja. Sin embargo, también mostraron un sistema en el que el material sirve como filtro cuando se conecta en la punta de una manguera, que a su vez está conectado a una bomba, el cual transfiere la sustancia absorbida en otro recipiente que funciona como colector.

Otro trabajo aún más reciente que el mencionado en el caso anterior, es realizado por Marta Bauza *et.al.*⁶⁷ que reportó la fabricación esponjas de carbón hidrófobas en el año 2021. Estos materiales emplearon como base esponjas comerciales de melamina recubiertas con el MOF MIL-100 (Fe), posteriormente se pirolizaron a una temperatura de 800 °C durante 3 horas.

Las esponjas de carbón fabricadas empleando el MIL-100 (Fe) presentan una gran hidrofobicidad (CA de 145°), soportaron hasta 10 ciclos de absorción/desorción y una capacidad de absorción para el cloroformo de 17 g/g y en el caso de la gasolina 13 g/g. Los valores de capacidad de absorción del material son bastante bajos, considerando que son líquidos menos viscosos que el petróleo, pese a esto uno de los principales aportes de este material, es que pueden ser empleados en procesos de absorción continúa de aguas contaminadas y seguir funcionando con el mismo rendimiento.

Por otra parte, existen trabajos donde emplean un método alternativo a la pirólisis tradicional para producir la carbonización de los compuestos metal-orgánicos, tal es el caso del trabajo reportado por *Junfeng H. et.al.*⁶⁸ en 2019, en donde utilizó laser de GaN a 405 nm con una potencia de 0.4 W, para generar carbón poroso utilizando como precursor ZIF-67, este MOF fue sintetizado utilizando nitrato de cobalto(II) hexahidratado y como ligante, se empleó 2-metilimidazol (2-MI).

La morfología del carbón derivados por ZIF-67 normalmente tienen una forma definida, sin embargo, por esta metodología su morfología es similar a esferas, con una alta rugosidad en su superficie, el material presentó ferro magnetismo y demostró una capacidad de absorción de hasta 40 g/g para aceite de castor y 25 g/g en aceite de silicón.

En la Tabla 1, se enlistan una serie de materiales reportados en los últimos años para la absorción de petróleo en agua, en la cual, cabe destacar que consta en su mayoría de materiales basados en alótropos de carbón o estructuras de carbón funcionalizadas. Algunos materiales que se encuentran en menor medida en la tabla son materiales carbonizados a partir de sustratos naturales o reciclados y algunos polímeros.

Tabla 1 Recopilación bibliográfica de las capacidades de absorción de petróleo en distintos materiales basados en estructuras de carbón.

Año	Autor [referencia]	Material	Capacidad de absorción (g/g)
Aerogeles			
2014	Yang, Y. <i>et al.</i> ⁶⁹	Aerogeles de carbón ricos en nitrógeno.	14
2021	Sishi, L. <i>et al.</i> ⁷⁰	Aerogel de carbón formado a partir de biomasa y modificado con nanofibras de celulosa	15.8
2013	Wei, G. <i>et al.</i> ⁷¹	Cryogel de Grafeno/carbón.	22.2-23.2
2014	Kabiri, S. <i>et al.</i> ⁷²	Aerogel de Grafeno–nanotubos de carbón.	21-35
2011	Korhonen, J. T. <i>et al.</i> ⁷³	Aerogeles de nanocelulosa hidrofóbica.	20-40
2016	Jiao, Y. <i>et al.</i> ⁷⁴	Aerogel de fibra de carbón.	23-51
2016	Han, S. <i>et al.</i> ⁷⁵	Aerogeles de carbón a partir de periódico.	29-52
2020	Soumyajyoti, C. <i>et al.</i> ⁷⁶	Aerogel de nanocristal de celulosa con polietilenimina y reticulante epoxi.	25-58
2016	Liu, R.-L. <i>et al.</i> ⁷⁷	Aerogel de fibra de carbón utilizando algodón como material de partida.	22-87
2013	Bi, H. <i>et al.</i> ⁷⁸	Aerogel de fibra de carbón.	50-190
2016	Wan, W. <i>et al.</i> ⁷⁹	Aerogel de Grafeno–nanotubos de carbón.	100-270
Esponjas y espumas			
2017	Lu, Y. <i>et al.</i> ⁸⁰	Esponjas de etilcelulosa con nanotubos de carbón.	0.8
2021	Zheng, G. <i>et al.</i> ⁸¹	Esponja de nanofibras de carbón con PDMS	1.5
2014	Narasimman, R. <i>et al.</i> ⁸²	Espuma de carbón.	2.9–4.3
2019	Nadeem B. <i>et al.</i> ⁸³	Nanofibras de carbón incorporadas en esponjas de poliestireno.	12
2012	Xie, G. <i>et al.</i> ⁸⁴	Filtros de carbono con 4-(heptadecafluorooctil) anilina.	20
2017	Beshkar, F. <i>et al.</i> ⁴⁰	Esponjas magnéticas de poliuretano/paja con nanopartículas de magnetita.	30
2013	Zhang, A. <i>et al.</i> ⁸⁵	Poli (dimetilsiloxano).	34
2017	Wang, J. <i>et al.</i> ⁸⁶	Esponjas de grafeno/poliuretano funcionalizadas con ácido esteárico.	17.4-41.6

2020	Shihang, Y. <i>et al.</i> ⁸⁷	Monolito poroso a base de poliuretano/cMWNTs	42.3
2002	Inagaki, M. <i>et al.</i> ⁸⁸	Fibra carbonizada.	13–48
2020	Weilong, X. <i>et al.</i> ⁸⁹	Esponjas de carbón derivadas de la pirolisis de ácido poliláctico y fibras de calotropis gigantea	22.8-48.3
2019	Denghui T. <i>et al.</i> ⁹⁰	Esponja magnética de óxido de grafeno reducido con nanopartículas de Fe ₃ O ₄	56
2014	Huang, S. <i>et al.</i> ⁹¹	EPU superhidrófoba.	25-87
2015	Qiu, S. <i>et al.</i> ⁹²	Fibras de Calotropis gigantea carbonizada.	110
2012	Hashim, D. P. <i>et al.</i> ⁹³	Esponja de CNT	26-123
2012	Zhao, J. <i>et al.</i> ⁹⁴	Esponja de grafeno.	75–154
2016	Stolz, A. <i>et al.</i> ⁶¹	Esponjas de melamina silanizadas.	82-163
2014	Pham, V. H. <i>et al.</i> ⁹⁵	Esponjas de carbón derivadas de melamina.	90-200
Nanoestructuras de carbón en diferentes presentaciones			
2005	Lillo-Ródenas, M. A. <i>et al.</i> ⁹⁶	Carbón activado.	0.3-0.6
2014	Qiu, S. <i>et al.</i> ⁹⁷	Carbón poroso multimodal.	1.5
2019	Tansir A. <i>et al.</i> ⁹⁸	Carbón macroporoso magnético con incrustaciones de Fe ₃ O ₄	21
2014	Hu, H. <i>et al.</i> ⁹⁹	CNT/grafeno.	100-135
2013	Tian, Y. <i>et al.</i> ¹⁰⁰	Microesfera de grafeno.	36-216

2.7 Revisión de la literatura

Mediante el análisis de los antecedentes puede concluirse que las esponjas de poliuretano, melamina y sustratos carbonizados son ampliamente investigadas como absorbentes para la remediación de derrames de petróleo, sin embargo, los trabajos donde se sintetizan materiales a base de esponjas de melamina suelen tener una mayor capacidad de absorción que las esponjas de poliuretano, esto debido a su estructura macroporosa y su baja densidad.

La mayoría de las modificaciones a las que se someten las esponjas mencionadas en los antecedentes es mediante el anclaje de nanoestructuras de carbono utilizando métodos como el sol-gel y métodos poliméricos. Sin embargo, el uso de

los métodos mencionados suele disminuir la capacidad de absorción del material debido a la obstrucción de los poros y a que suelen reducir la rugosidad del material. Por otro lado, utilizar surfactantes para anclar las nanoestructuras no generan cambios morfológicos en el material, esto es debido a que el método consiste en cargar la superficie con el surfactante y fijar el material mediante interacciones electroestáticas.

Los reportes más recientes buscan disminuir el costo y generar métodos sencillos para que los materiales puedan generarse a escala industrial¹⁰¹. Por el contrario, aunque gran cantidad de los reportes presentados presentan métodos sencillos, las nanoestructuras de carbón requeridas suelen tener alto costo o ser difíciles de replicar a escala industrial, si a esto le sumamos que no todos los materiales con nanoestructuras de carbón tienen gran capacidad de absorción, la relación de costo beneficio de la producción de las esponjas no es favorable.

En cuanto a los reportes en donde se utilizan materiales de reciclaje y sustratos naturales que solo pasan por un proceso de carbonización suele tener un costo bajo y un proceso de fabricación simple, además, estos materiales cuentan con capacidades de absorción relativamente buenas si se comparan con los datos recolectados en la Tabla 1, sin embargo, la calidad de la materia prima para producirlos suele variar, provocando que sus propiedades hidrofóbicas varíen considerablemente.

En cuanto a los materiales de mayor capacidad de absorción encontramos las microesferas de grafeno, aerogel de grafeno–nanotubos de carbón y esponjas de carbón derivadas de melamina, siendo los materiales derivados de melamina los más asequibles económicamente. Existen distintas modificaciones de este material con nano estructuras de carbón, pero es de resaltar reportes como el de *Andrew Lin et.al.*⁶³, que utilizó MOFs para mejorar la hidrofobicidad y capacidad de absorción

de la Esp-MF, muestran metodologías sencillas, de costo bajo y buenas capacidades de absorción en comparación con la literatura.

Las distintas clases y estructuras de MOFs los hacen materiales ideales para generar una gran variedad de nanoestructuras de carbón mediante su pirólisis, caracterizadas por su alta porosidad, como se muestra en el trabajo reportado por *Abhik Banerjee et.al.*⁶⁵

La principal ventaja del uso de esponjas de melamina para generar materiales mediante un proceso de pirólisis a comparación de otros materiales es su gran termoestabilidad y resistencia al fuego¹⁰², si le sumamos la gran cantidad de MOF que puede convertirse en nano carbón con distintas morfologías y centros de coordinación metálicos mediante su pirólisis, es posible generar un amplio número de sistemas micro/nanoporosos con gran versatilidad en sus aplicaciones.

Los MOF pirolizados presentan ausencia de grupos funcionales hidrófilos en su superficie, lo que provoca que la química superficial de estos materiales sea hidrofóbica, adicionalmente, dependiendo del ligando, los MOF pirolizados pueden presentar grupos éteres y carbonilos en su superficie los cuales son hidrófobos¹⁰³, como regla general, cuando la química superficial es hidrofóbica, el ángulo de contacto con la gota de agua es mayor¹⁰⁴.

Si bien las propiedades hidrofóbicas del material son influyentes en el proceso de absorción del petróleo, varios estudios establecen que la capacidad de remoción de los absorbentes no está determinada solamente por sus características texturales, sino que las propiedades químicas en la superficie de los materiales generan interacciones específicas con el absorbato que mejoran de manera significativa la capacidad de absorción del material.

Los fenómenos superficiales juegan un papel importante en la absorción del petróleo debido a que las moléculas de aceite que son grandes en tamaño no pueden entrar con facilidad dentro de los poros del carbón. Sin embargo, el efecto hidrofóbico y la polarización conducen a la absorción de las moléculas de aceite por las interacciones simples de Van der Waals¹⁰⁵, esto se logra por efectos de polarización provocados por los centros metálicos de los MOF anclados a la microestructura de las esponjas.

Los sistemas pirolizados de esponjas de melamina-MOF son prometedores para la absorción de hidrocarburos en agua debido a la combinación de sus estructuras micro/nanoporosas que produce la superposición de dos patrones de rugosidad en diferentes escalas de longitud, lo que da lugar al "efecto de loto" que potencia el carácter hidrofóbico del material, además de la falta de grupos hidrófilos en la superficie del material.

Por lo anteriormente mencionado, en este trabajo se buscó generar materiales hidrófobos y altamente oleofílicos, anclando diferentes MOFs con centros metálicos como hierro, níquel y cobalto, en esponjas de melamina, a las que posteriormente se les realizó un tratamiento de carbonización y se evaluó sus capacidades para ser aplicados en remediación de derrames de petróleo.

2.8 Aportación científica

Esponjas hidrofóbicas funcionalizadas a base de nano-carbonos mono y bimetálicos a partir de MOFs, para su uso en la remediación de aguas contaminadas con petróleo.

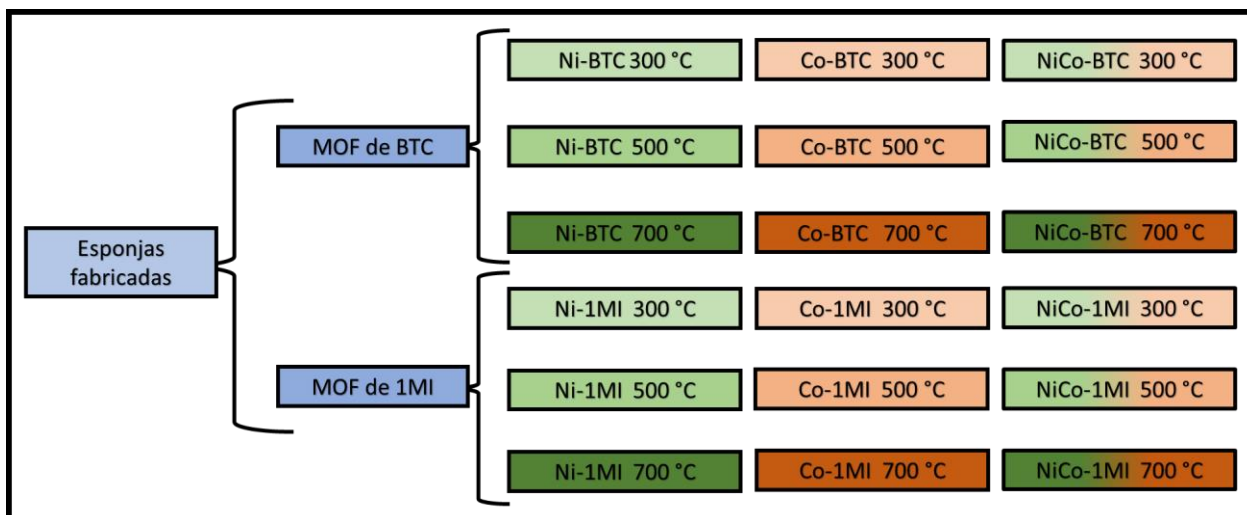


Figura 5 Esquema que ejemplifica todos los materiales sintetizados en este trabajo de tesis.

2.9 Hipótesis

Las esponjas funcionalizadas mediante la técnica carbonización de autoensamblaje, utilizando como material de partida esponjas de melamina y MOFs, serán capaces de ser aplicadas en la remediación de derrames de petróleo en agua, teniendo una capacidad de absorción mayor a 64 g/g.

2.10 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar esponjas de melamina funcionalizadas con nano-carbón a partir de MOFs mono y bimetalicos, mediante la técnica de carbonización de autoensamblaje y determinar su capacidad de absorber petróleo en agua.

2.11 Objetivos específicos

- Sintetizar los MOFs mono- y bimetalicos basados en Ni y Co.
- Caracterizar los MOF obtenidos mediante FE-SEM, DRX y FT-IR.

- Fijar los MOFs en las esponjas de melamina-formaldehído utilizando el método de inmersión y el método de síntesis *in situ*.
- Caracterizar las esponjas con FE-SEM.
- Pirolizar las esponjas funcionalizadas con MOFs.
- Determinar la hidrofobicidad del material mediante la medición del ángulo de contacto.
- Determinar la capacidad de absorción de petróleo de las esponjas y el número de ciclos que soporta el material.

2.12 Metas académicas

- Desarrollar conocimientos de actualidad en el campo de la Química de los Materiales
- Adquirir conocimientos en el campo de los hidrocarburos y de los MOFs.
- Desarrollar nuevos materiales para la solución de problemas recurrentes en la industria de los hidrocarburos y química orgánica sintética.
- Participar en congresos internacionales comunicando los resultados obtenidos.
- Publicar artículos en revistas indexadas.
- Obtener el grado de Doctor en Ciencias con Orientación Química de los Materiales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Síntesis de los MOFs con ácido trimésico

Los MOFs monometálicos con ácido trimesico (BTC) se sintetizaron empleando la técnica de precipitación controlada, en dónde primero se preparó una solución del ligante con una concentración 0.17 M, disolviendo BTC en etanol. Posteriormente, se preparó una solución que contiene el catión metálico de concentración 0.25 M, para ello, se disolvió la sal del catión correspondiente en agua destilada, pudiéndose utilizar nitrato de cobalto(II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de níquel(II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), La elección de la sal a emplear depende del centro de coordinación que queremos en el MOF sintetizado.

Después de haber preparado las soluciones, se procedió a adicionar la solución del ligante, gota a gota a la solución de la sal metálica manteniendo la agitación a 500 rpm, al término de la adición, se deja en agitación durante un periodo de 10 min, esto último para homogenizar la solución. Para producir la precipitación de los MOF, se ajustó a pH 3.5 la solución de cationes y ligantes, adicionando gota a gota una solución de NaOH 0.1 M,

Posterior al ajuste del pH, se observó la aparición de una masa esponjosa que poco a poco creció, la mezcla se dejó reposar durante 24 h a temperatura ambiente para permitir que se formen los cristales, cumplido este plazo, el sólido obtenido se filtró y se lavó con etanol, por último, se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h, en la Figura 6 se puede observar la reacción general de esta síntesis. Los residuos generados por síntesis descrita se almacenaron en el contenedor A de acuerdo con el sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

En el caso de los MOF bimetálicos, se sintetizaron empleando el mismo procedimiento descrito para los MOF monometálicos, pero en este caso se realizó una mezcla de sales con relación molar 1:1, manteniendo las concentraciones descritas en el procedimiento anterior. El ajuste del pH para la síntesis del MOF bimetalico Ni/Co fue de 3.5.

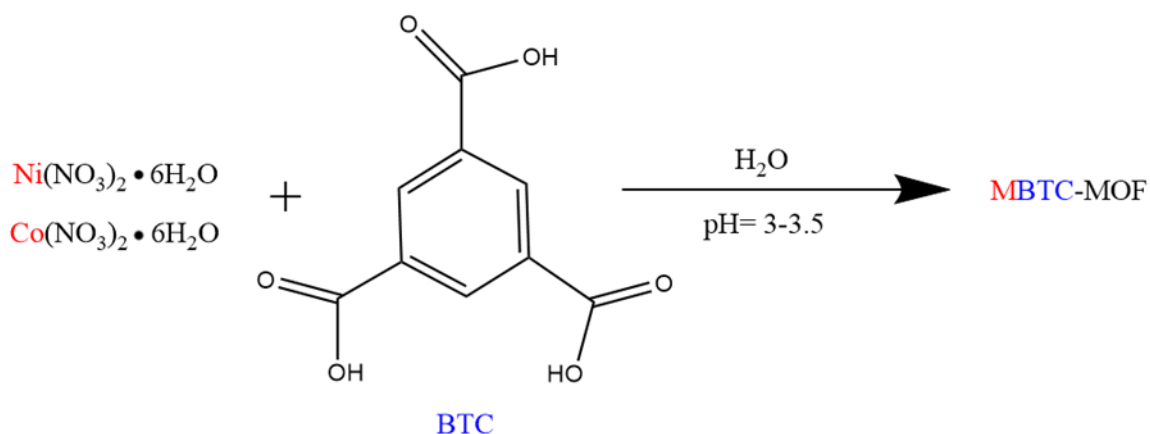


Figura 6 Reacción general de la síntesis de los MOFs que emplean como ligante BTC.

3.2 Síntesis de los MOFs con 1-metilimidazol

La síntesis de los MOF de 1-metilimidazol (1-MI) monometálicos también se realizó por el método de precipitación controlada, partiendo de la solución de los cationes de concentración 0.55 M, utilizando nitrato de cobalto(II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) o nitrato de níquel(II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y como solvente se empleó N,N-dimetilformamida (DMF), posteriormente a la solución de los cationes se adicionó el 1.5 ml 1-MI, posteriormente se dejó reposar durante 24 h a temperatura ambiente y se observara como la solución se solidificara lentamente.

Posterior a dejar transcurrir 24 h, se procedió a lavar el sólido con DMF en un papel filtro no. 42, el sólido sobre el papel filtro se exprimió utilizando una espátula para liberar el DMF en su interior, por último, el material se dejó secando a temperatura ambiente, para ejemplificar de manera más sencilla el proceso, en la Figura 7 se colocó la reacción general de los MOFs de 1-MI.

Para los MOF bimetálicos se empleó un procedimiento similar al que fue utilizado en los MOF monometálicos de 1-MI, siendo el principal cambio que se realizó una mezcla de sales con relación molar 1:1 en la solución que contiene el catión con la misma concentración empleada anteriormente. Los residuos generados por síntesis descrita se almacenaron en el contenedor D de acuerdo con el sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

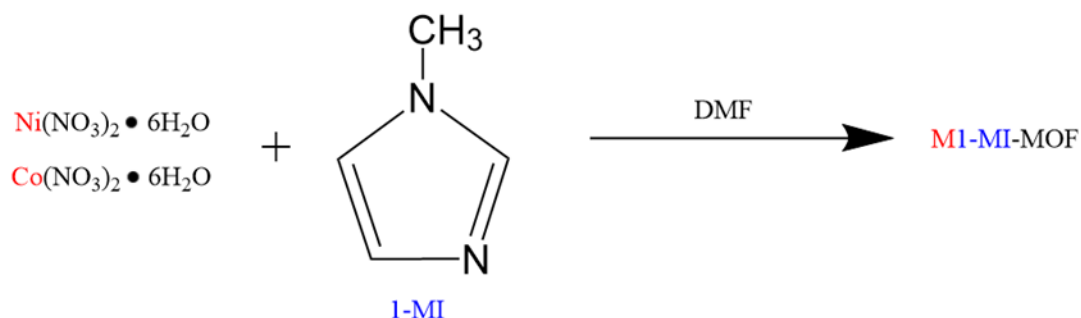


Figura 7 Reacción general de la síntesis de los MOFs que emplean como ligante 1-MI.

3.3 Adición de los MOF a las esponjas

Para llevar a cabo la adición de los MOF a las esponjas de melamina, primero fue necesario someter las esponjas a un lavado para eliminar polvo e impurezas, donde se enjuagó las esponjas con acetona en un baño ultrasónico durante 10 min, posteriormente las esponjas se sumergieron en agua desionizada y se sometieron

a baño ultrasónico durante 10 min., por último, las esponjas se secaron a 60°C durante 3 horas

La adición de los MOF de BTC a las esponjas se efectuó realizando mediante el método de inmersión, realizando una dispersión de los MOF correspondientes en etanol, la dispersión se realizó colocando 1 g del MOF en 20 ml de etanol y se dispersó en un baño ultrasónico durante 10 min, posteriormente, se colocaron dos esponjas de melamina en cubos de 1X1X1 cm en la dispersión durante 10 min. Por último, se dejó secar las esponjas decoradas con los MOF a 60 °C durante 2 h.

En el caso de la adición de los MOF de 1-MI a las esponjas de melamina, estas no pudieron efectuarse por inmersión, debido a que los MOF no se anclaban a su superficie, así que se optó por sintetizar los MOF en las fibras de las esponjas de melamina, para realizar la síntesis mencionada anteriormente, se sumergieron las esponjas en una solución que contiene los cationes, preparada de la misma forma como se mencionó anteriormente, se dejó la esponja sumergida durante un periodo de 10 minutos, posteriormente la esponja se removió de la solución, posteriormente se le adicionó a la esponja 1.5 ml 1-MI y se deja reposar a temperatura ambiente hasta que la esponja este completamente seca. Los residuos generados por síntesis descrita se almacenaron en el contenedor A de acuerdo con el sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

3.4 Pirólisis de las esponjas con los MOFs

Las esponjas de melamina decoradas con MOF, se sometieron a un proceso de pirólisis en un horno tubular con un tubo de cuarzo, las temperaturas que se emplearon fueron de 300, 500 y 700°C, todos durante un periodo de tiempo de una hora y con un flujo de nitrógeno de 0.2 L/min, el nitrógeno empleado fue de grado

cromatográfico, marca infra. Posterior al proceso de pirólisis, las esponjas se almacenaron para realizar las pruebas requeridas, en este proceso no se generaron residuos.

3.5 Pruebas de absorción de petróleo

Para realizar las pruebas de absorción de petróleo, se siguió la metodología descrita en la norma ASTM F726-99, en la cual menciona que primero hay que colocar 50 ml del crudo, en este caso el crudo de petróleo (Texas Oil), en un vaso de precipitado de 100 ml. Posteriormente se pesó el sorbente (la esponja de carbón) y se registra el valor obtenido, después, se sumerge el sorbente en el crudo durante 10 min., al haber transcurrido los 10 min., se retira el sorbente y se deja escurrir durante al menos 1 min., el sorbente saturado se vuelve a pesar con este último dato se procedió a determinar la cantidad de petróleo absorbido. Los residuos generados por síntesis descrita se almacenaron en el contenedor C de acuerdo con el sistema de almacenaje de residuos peligrosos vigente de la FCQ.

Para determinar la capacidad de absorción de los materiales se empleó la ecuación 3:

Ecuación 3

$$\text{Capacidad de absorción} = \frac{m_a - m_d}{m_d}$$

Donde m_d y m_a son los pesos del material antes y después del proceso de absorción, respectivamente.

3.6 Técnicas de caracterización

Difracción de Rayos X (DRX):

La difracción de rayos X es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que intervienen una gran cantidad de átomos. Dado que los átomos en un cristal están dispuestos periódicamente¹⁰⁶, los rayos X dispersados por estos átomos pueden estar en fase e interferir constructivamente en algunas direcciones.

La estimación del tamaño del cristalito utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 4).

Ecuación 4

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde, D es el diámetro de los cristalitos, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, β es el ancho completo a la mitad de su intensidad en radianes y θ es el ángulo de Bragg.

Con esta técnica se observó el carácter cristalino de los MOF obtenidos en este trabajo, además, de poder comparar los difractogramas con los ya obtenidos en otros trabajos como es el caso de los MOF de BTC, otra ventaja de esta técnica es que se logró observar si la muestra presenta impurezas. las mediciones fueron obtenidas en un difractómetro de rayos X Brucker D2 Phaser a temperatura ambiente con una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\text{K}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$). Los datos se recopilaron utilizando un intervalo de 2θ de 5° a 90° con un paso de 0.05 cada 0.5 s. (Laboratorio de Materiales II, FCQ).

Ángulo de Contacto:

El ángulo de contacto con el agua (CA) se usa para medir la humectabilidad de una superficie que depende de las tensiones superficiales entre el sólido y el líquido con el que interactúan, el ángulo de contacto se puede obtener mediante la ecuación de Young (Ecuación 5).

Ecuación 5

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Donde γ_{SV} , γ_{SL} y γ_{LV} son las tensiones interfaciales entre el sólido y líquido, respectivamente, como se muestra en la Figura 8. Dependiendo del valor del ángulo de contacto, las propiedades de la superficie se clasifican como hidrófilas, hidrofóbico y superhidrofóbico.

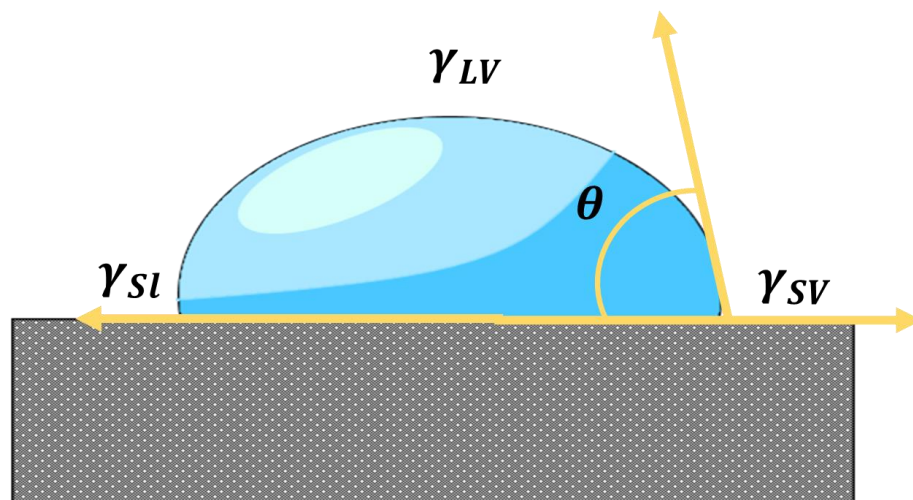


Figura 8 Imagen que ejemplifica como se determina el ángulo de contacto entre una gota de agua y una superficie.

Cuantitativamente si el CA es menor que 90°, la superficie se considera como hidrofílica, en el caso de que se encuentre en el intervalo de 90° a 150°, se considera hidrofóbico y si el ángulo de contacto está por encima de 150°, la superficie se describe como superhidrofóbica.

Esta caracterización es una de la más importantes debido a que nos permite otorgarle un valor numérico a la hidrofobicidad de los materiales y así clasificarlo

con base en el valor obtenido. Para la aplicación, la cual es absorber petróleo en agua es indispensable que el material presente carácter hidrofóbico o superhidrofóbico, esta caracterización se realizó antes y después del proceso de pirólisis en las esponjas, utilizando el software gratuito Image J, con DropSnake plugin y el LB-ADSA (Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis) plugin.

Espectroscopia infrarroja:

Es una de las técnicas más empleadas para la determinación de grupos funcionales en moléculas orgánicas, para ello esta técnica hace incidir irradiación infrarroja (el infrarrojo lejano $<400\text{ cm}^{-1}$, el infrarrojo medio $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ y el infrarrojo cercano $13000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) para provocar la vibración de los átomos que componen la molécula¹⁰⁷. El espectro FT-IR cubre la interpretación de las vibraciones como bandas que aparecen y están asignadas a un enlace particular de una molécula. Esta información permite un reconocimiento parcial de la molécula objetivo. Se necesita información de soporte para dilucidar una molécula.

Permitió determinar los grupos funcionales presentes en los MOFs, como por ejemplo los ácidos carboxílicos en los MOFs de BTC y los grupos funcionales provenientes de los imidazoles en los MOFs de 1MI. Además, los cambios de las intensidades de sus bandas nos dan indicios sobre los cambios en las propiedades vibracionales de los grupos funcionales presentes en los MOFs, así como los cambios en estos grupos antes y después del proceso de carbonización. Las mediciones fueron realizadas en el rango de $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer Spectrum Two (Laboratorio de Materiales I, FCQ).

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM):

La técnica se basa en hacer incidir un haz de electrones de alta energía sobre una muestra sólida, la interacción entre los electrones y la muestra provocan la emisión de varias señales que pueden ser recolectadas aportando mucha información morfológica y estructural. El tamaño de las áreas que se pueden analizar con esta técnica es de 1 cm a 5 micras en un SEM convencional y alcanza magnificaciones que varía entre 20X hasta 30,000X aproximadamente y suele poseer una resolución espacial de entre 50 a 100 nm.

Mediante las señales obtenidas por la emisión de ES (electrones Secundarios) en el SEM¹⁰⁸, es posible obtener imágenes topográficas de alta resolución. Por otra parte tenemos las señales obtenidas por los electrones retrodispersados (BSE)¹⁰⁹, nos permite realizar Imágenes de composición o distribución química. Por ultimo, mediante la técnica de EDX (Energía Dispersiva de Rayos X)¹¹⁰ podemos realizar perfiles analíticos y mapeos de distribución de elementos.

Se empleó la técnica para tener imágenes de las esponjas de melamina, las esponjas carbonizadas con MOF y los MOF sintetizados, con el fin de observar los cambios morfológicos que presentó dependiendo de los ligantes y cationes que contienen los MOF, también nos permitió observar los cambios morfológicos derivados de las distintas temperaturas de pirólisis a las que se sometieron las esponjas, además nos permitió observar la distribución de los elementos en el material sintetizado. Las mediciones fueron realizadas en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, JEOL JSM6701F. (Laboratorio de Microscopía, FCQ, UANL).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de los MOFs

4.1.1 MOFs de BTC

El mecanismo de los MOF de BTC ha sido estudiado en una gran variedad de trabajos especialmente en la síntesis solvotermal y se basa en la remoción del hidrógeno presente en el ácido carboxílico del BTC, gracias a esto se genera una carga negativa que está deslocalizada en el ácido carboxílico y promueve la interacción con las cargas positivas de los cationes en solución, dichos cationes se encuentran en forma de complejos acuosos como se puede observar en la Figura 9, adicionalmente, en la misma figura podemos observar la forma en que el BTC se puede configurar con el catión para formar el MOF.

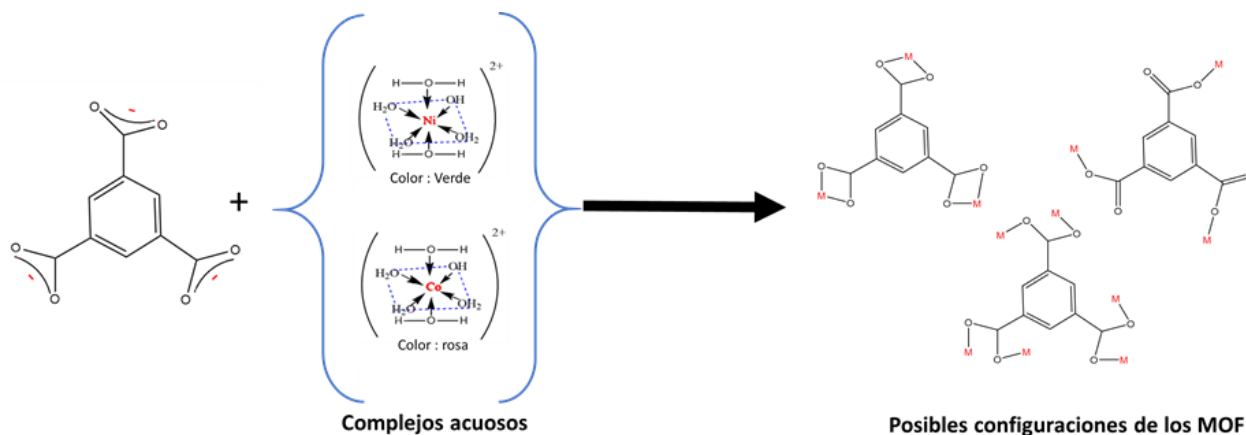


Figura 9 Especies que se forman durante la síntesis de los MOF de BTC, además, también se muestra las posibles configuraciones que se pueden formar entre el centro de coordinación y los ligantes

Los espectros infrarrojos que se realizaron a los MOF de BTC-Ni, BTC-Co y BTC-Co/Ni, se muestran en la Figura 10, donde se observa que todos los MOF de BTC

presentan las mismas bandas, lo cual es explicado si se tiene en cuenta que todos presentan el mismo ligante, por lo tanto, los mismos enlaces. Las bandas que presentan estos MOF en sus espectros de FT-IR representan los grupos carboxilo no ionizados del BTC (ν_{OH} , 3482 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$, 1720 cm^{-1} ; $\delta_{C=O}$ 715 cm^{-1}), enlaces C-H sp^3 (2978 cm^{-1}), estiramientos vibracionales asimétricos y simétricos de $-COO-$ ($1613\text{--}1372\text{ cm}^{-1}$) y vibraciones del anillo de benceno provenientes del BTC ($1250\text{--}953\text{ cm}^{-1}$).

El análisis de los espectros de infrarrojo de los MOF de BTC, nos brinda algunos otros datos importantes como, por ejemplo: no todos los grupos $-OH$ del BTC están interactuando con el catión, esto se deduce por la presencia de la banda en 3482 cm^{-1} , adicionalmente, si analizamos la banda del carbonilo en 1720 cm^{-1} observamos que su intensidad es relativamente pequeña, cuando la banda del carbonilo suele ser muy intensa, esto es debido a las interacciones del oxígeno del carbonilo con el centro metálico.

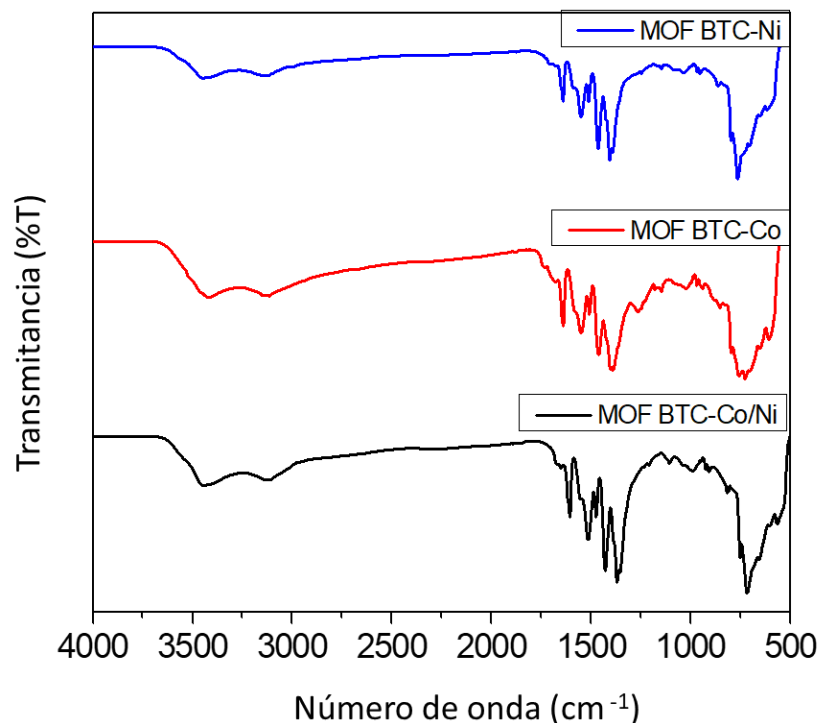


Figura 10 Espectros FT-IR de los MOF de BTC mono- y bimetalicos con cobalto y níquel, sintetizados por precipitación.

En la Figura 11a) podemos apreciar una comparación entre el difractograma del MOF BTC-Ni obtenido en este trabajo por el método de precipitación y el encontrado en la literatura realizado en el año 2016 por. F. Israr, *et al.*¹¹¹, esta comparación nos muestra que el MOF de níquel obtenido cuenta con los mismos planos que los reportados en la literatura los cuales se muestran en 10.9°, 14.5°, 15.1°, 17.8°, 18.6°, 20.1°, 21.4°, 26.1°, 27.1°, 28.7°, 32.8°, 33.3° y corresponden a los planos (111), (110), (140), (151), (052), (143), (112), (153), (170), (162), (913) y (115) respectivamente, cabe resaltar, que este tipo de señales generalmente se le atribuyen a un sistema cristalino monoclinico y las señales obtenidas por el método de precipitación están claramente definidas, lo cual nos indica una alta cristalinidad en el material.

Continuando con el análisis de la Figura 11a), podemos observar que después de 40° aparecen algunas señales, más concretamente en 43.2 y 44.1° , estas también son obtenidas en el trabajo de F. Israr, *et al.*¹¹¹, pero solo aparecen cuando se sintetiza a una mayor potencia por el método de ultrasonido lo que crea algunos defectos estructurales que se atribuyen a dichas señales y se les asigna los planos de (115) y (331).

En cuanto a la Figura 11b) se observa la comparación del MOF BTC-Co que fue sintetizado por precipitación y el reportado en el año 2015 por N. Yang, *et al.*¹¹² el cual fue sintetizado por ultrasonido en una solución de agua/etanol 1:1 con una frecuencia de 40 Hz y presenta sistema cristalino monoclinico. al observar ambos difractogramas se pudo concluir que ambos presentan las mismas señales, señalando las más importantes que se ubican en 8.9° , 17.6° , 18.9° , 22.2° , 27.4° , 41.9° , 49.89° que representan los planos (111), (151), (052), (104), (153), (150) y (025), respectivamente.

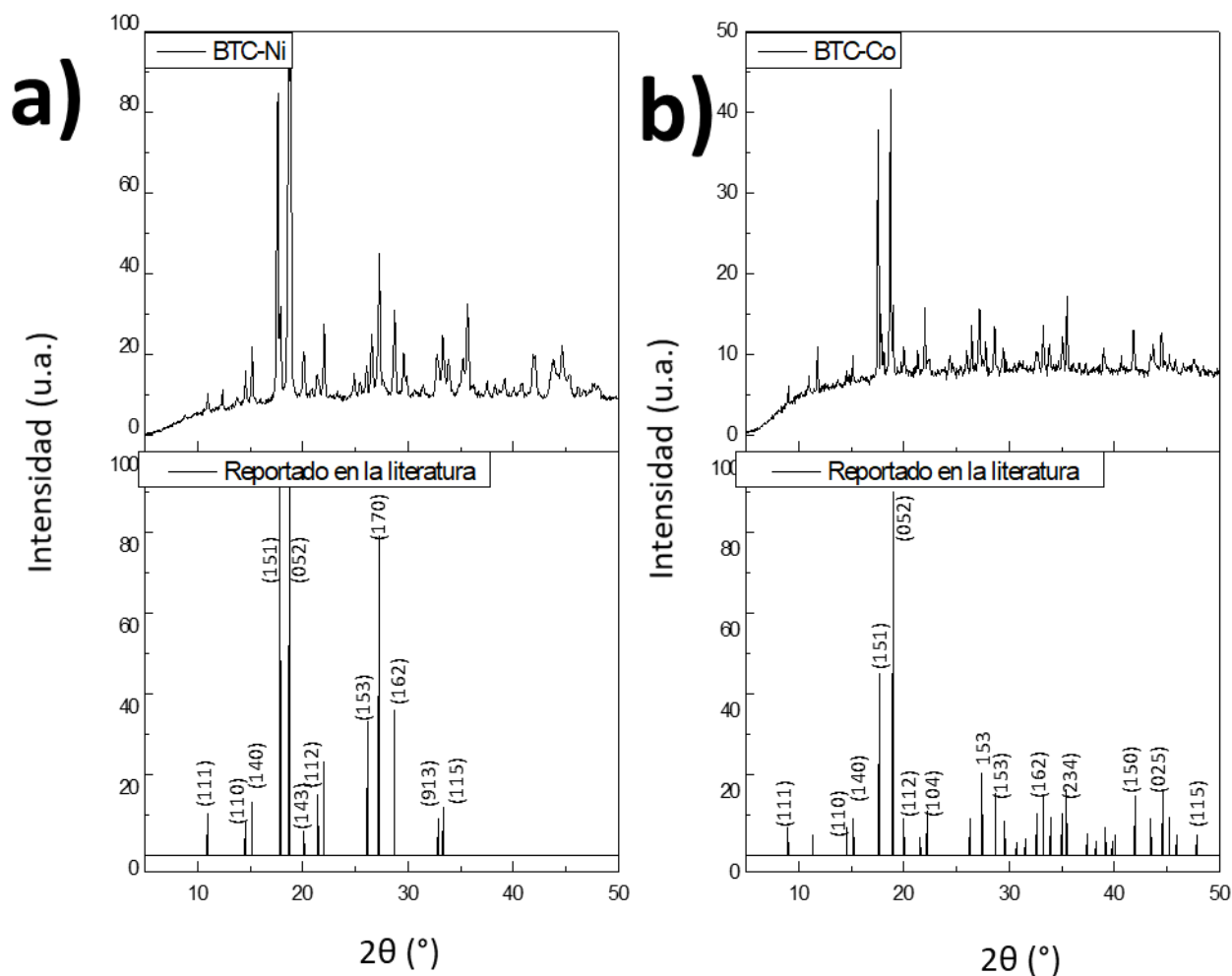


Figura 11 Difractogramas de DRX de los MOF de BTC: a) BTC-Ni comparado con el trabajo realizado por F. Israr, et al.¹¹¹ b) BTC-Co comparado con el trabajo realizado N. Yang, et al.¹¹²

Por su parte en la Figura 12 se realizó una comparativa entre los difractogramas de los MOF mono- y bimetalicos de níquel y cobalto, donde el MOF de BTC-Co/Ni presenta las mismas señales que sus contrapartes monometálicas, por lo cual se puede deducir que este material también presenta un sistema monoclinico, esto puede ser explicado debido a que los centros metálicos de níquel y cobalto presentan radios iónicos similares, siendo estos de 0.74 Å y 0.72 Å respectivamente, además de que ambos son capaces de adoptar los mismos números de

coordinación, esto sumado a que emplean el mismo ligando, permite que adopten estructuras cristalinas prácticamente idénticas.

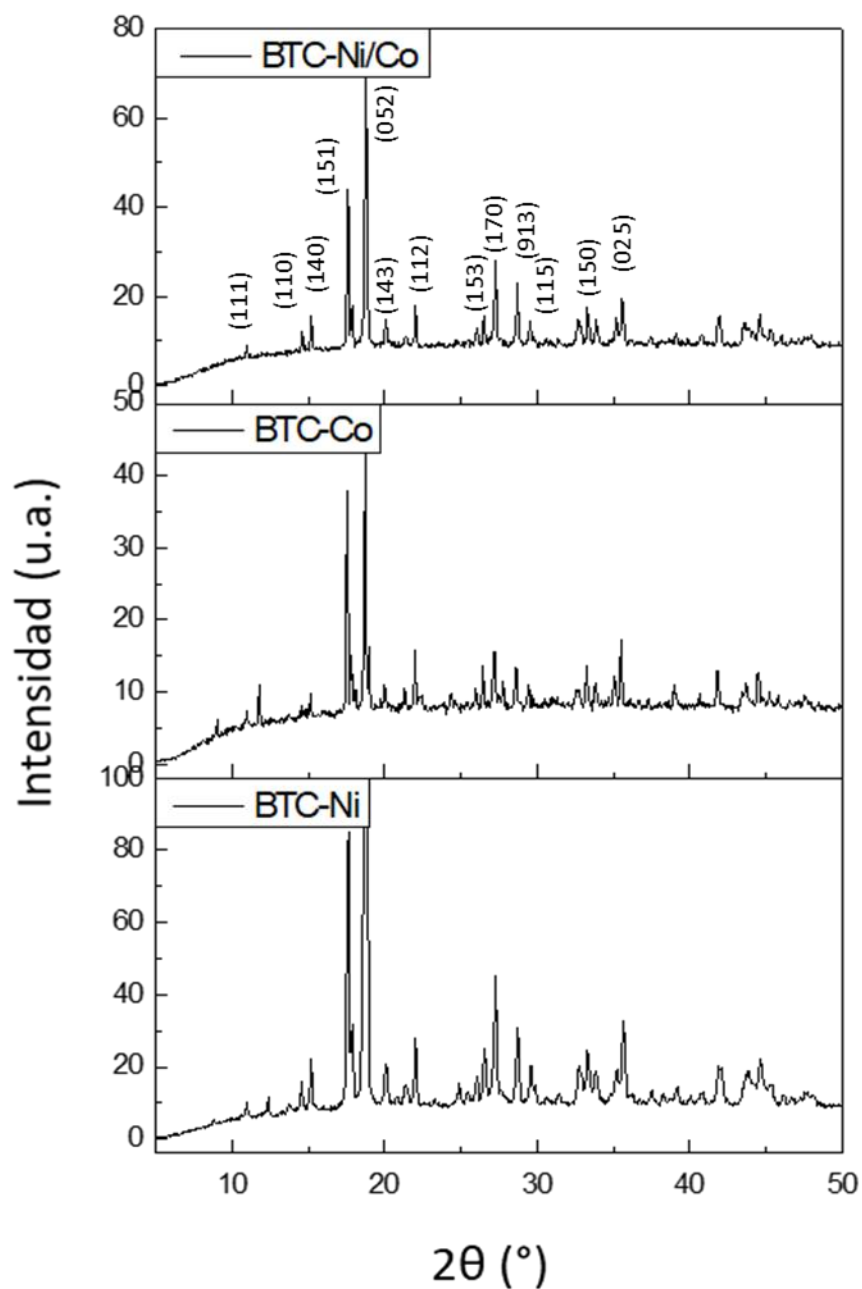


Figura 12 Comparación de los difractogramas de DRX de los MOF de BTC mono- y bimetalicos de cobalto y níquel.

Empleando los difractogramas que se aprecian en la Figura 12 y la ecuación de Debye-Scherrer, se procedió a calcular el tamaño de cristalito, tomando como base la señal que aparece en 18.9° , los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2, si observamos la tabla, nos percatamos que los tamaños de cristalito de los MOFs ordenados de mayor a menor quedan de la siguiente manera, BTC-Co > BTC-Ni/Co > BTC-Ni, siendo sus tamaños 48.7, 46.8 y 40.2 nm respectivamente.

El orden que tienen los MOFs con respecto a su tamaño de cristal puede ser explicado de manera sencilla, si tomamos en consideración que las estructuras de ambos MOFs es muy similar y que el radio iónico de sus centros de coordinación es diferente, en el caso de Ni^{2+} su radio iónico es de 0.70 \AA , mientras que el del Co^{2+} es de 0.75 \AA , como podemos apreciar el Co^{2+} presenta un mayor radio iónico que el Ni^{2+} , de la misma manera que el BTC-Co presenta un mayor tamaño de cristalito que BTC-Ni, en cuanto al MOF bimetálico de BTC-Ni/Co, este presenta un tamaño intermedio debido a que presenta ambos centros de coordinación, de esta manera es fácil entender el orden en el tamaño de cristalito de los MOFs de BTC.

Tabla 2 Valores obtenidos de la estimación del tamaño de cristalito de los MOFs mono- y bimetálicos, obtenidos con BTC como ligante.

	Tamaño de cristal (nm)	Promedio (nm)
BTC-Ni	39.4	40.2
	33.0	
	42.4	
	53.6	
	32.3	
	47.4	
	46.6	
	51.1	

BTC-Co	49.4	48.7
BTC-Ni/Co	42.3	46.8
	58.3	
	43.1	
	47.9	
	42.4	

Para observar las morfologías de los distintos MOF obtenidos, se obtuvieron las micrografías mediante FE-SEM (Figura 13), donde podemos observar que los MOF de BTC-Ni, Co y Ni/Co, presentan una forma de tipo barra rectangular, en cuanto el tamaño de las partículas de los MOFs se encontró que el BTC-Ni cuenta con diámetros entre 320-385 nm, el BTC-Co cuenta con un intervalo de 387-454 nm y por último el MOF de BTC Co/Ni 436-487 nm. Estas medidas nos muestran que el tamaño de las partículas es similar entre ellos y los resultados del mapeo elemental muestra una dispersión homogénea en cada uno de los casos, cabe resaltar que los MOF BTC-Co/Ni presenta señales de los metales (níquel en color verde y cobalto en color rosa) utilizados para su síntesis, esto nos indica que tanto el cobalto como el níquel fueron integrados con éxito y no solo es una mezcla.

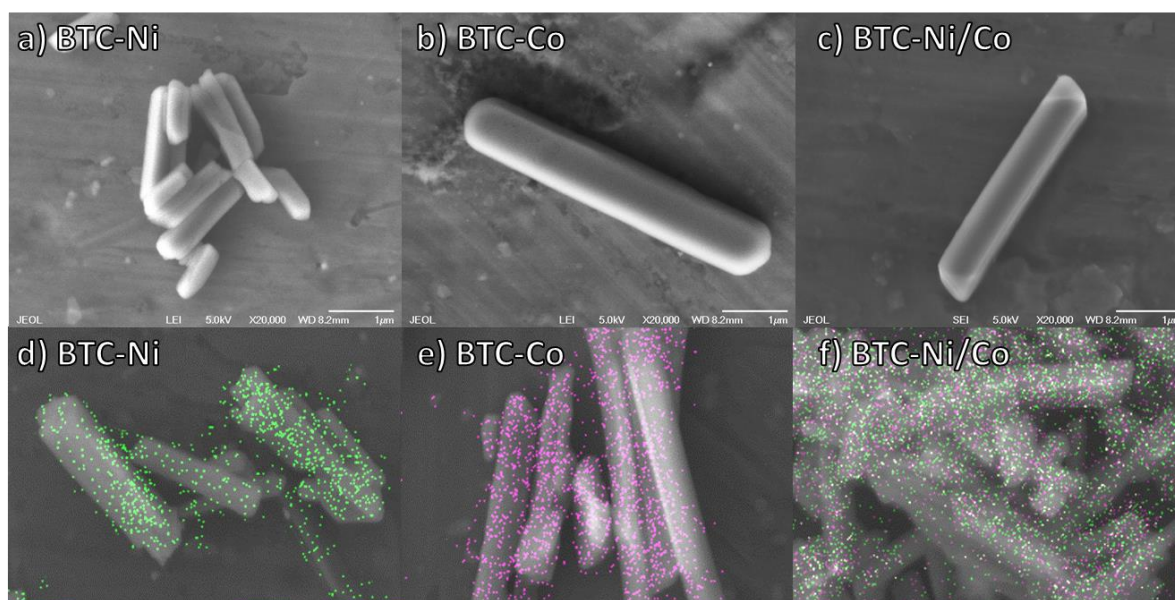


Figura 13 Micrografías de los MOFs mono- y bimetálicos de BTC y su mapeo elemental realizado con la técnica de EDX.

4.1.2 MOFs de 1MI

Los MOF con el ligante 1-MI no cuenta con un mecanismo propuesto en la literatura, sin embargo, mediante el procedimiento y los resultados obtenidos podemos observar, que el primer paso que se realizó es la de los complejos $\text{Ni}(\text{DMF})_6^{2+}$ (color verde en solución) y $\text{Co}(\text{DMF})_6^{2+}$ (Color rosa en solución), muy similar a lo realizado en los MOF de BTC. Además, las coloraciones de las soluciones concuerdan con lo reportado de estos complejos. A Las soluciones de los complejos se les adicionó el ligante 1-MI (liquido de color transparente), esto provoca un cambio de coloración en las soluciones (el verde en la solución de níquel cambia a azul y el rosa de la solución con cobalto a morado), esto es debido a la formación del complejo acuoso con el 1-MI y al pasar unos minutos después de este cambio de coloración se empieza la formación de los cristales.

La formación de los MOF de 1MI son debido a las interacciones entre los nitrógenos en el anillo de imidazol de ligante y la carga positiva de los cationes metálicos. Sin embargo, a diferencia de los MOF creados con 2-metilimidazol los cuales son estables y se forman por la resonancia en el anillo de imidazol, el 1metilimidazol al poseer un metilo en uno de los nitrógenos del imidazol provoca el MOF resultante relativamente inestable, razón por la cual es requerido la menos cantidad de solvente posible para su síntesis.

Los espectros FT-IR que se realizaron a los MOF 1MI-Ni, 1MI-Co y 1MI-Ni/Co se muestran en la Figura. 14), estos MOF siguen la misma tendencia que los MOF de BTC, es decir, que al poseer el mismo ligante, todos los MOF de 1MI presentará espectros de FT-IR prácticamente idénticos, donde podemos apreciar las bandas de estiramiento N-H a 3135 cm^{-1} , las bandas de estiramiento C-H de los grupos metilo a 2929 cm^{-1} (imidazol alifático C-H) y 1307 cm^{-1} , la banda correspondiente a C-N y C=N del anillo del imidazol se encuentra en 1457 , 1423 y 1145 cm^{-1} , estas últimas bandas mencionadas suelen desplazarse debido a la coordinación con el centro metálico, sin embargo, en este caso los dos cationes metálicos empleados, presentan características similares, por lo que el desplazamiento entre sus espectros es prácticamente imperceptible, además entre 1605 y 1496 cm^{-1} se presentan las bandas de C=C que también provienen del anillo de imidazol.

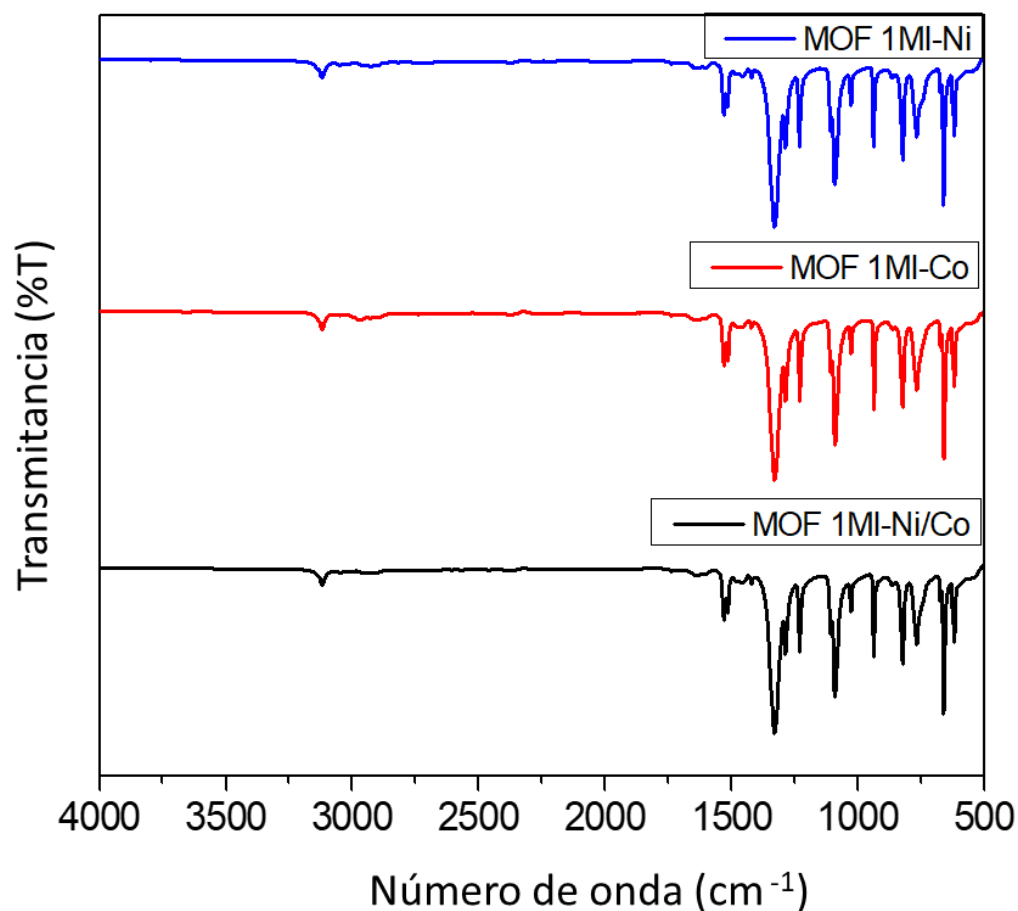


Figura 14 Espectros FT-IR de los MOF de 1-MI mono- y bimetálicos con cobalto y níquel, sintetizados por precipitación.

Las señales definidas que se aprecian en los difractogramas (Figura 15) de los MOF 1MI-Co y Ni, indican que el material es altamente cristalino. A diferencia de los MOF de BTC no se ha podido comparar con reportes encontrados en la literatura, debido a que los MOF de 1-metilimidazol no cuentan con reportes, los reportes encontrados son sobre la formación del complejo en solución, esto es debido a que a diferencia de los MOF sintetizados con 2-MI que están ampliamente estudiados y que cuentan con una formación de complejos estables debido a que los dos nitrógenos en el anillo de imidazol no están sustituidos, por el contrario, los complejos sintetizados

con 1-MI son altamente sensibles a los solvente y las condiciones a los que son sintetizados.

Por lo mencionado en el párrafo anterior se decidió comparar los difractogramas de los MOF de 1MI, con los precursores y posibles impurezas que podrían presentarse en el material, especialmente con la sal precursora y el hidróxido que se podría formar (Figura 15), los resultados muestran que tanto los MOF de 1MI-Ni y 1MI-Co, no comparten señales características con las impurezas previamente mencionadas, adema entre ambos MOF de 1MI, presentan la mismas señales, siendo su principal diferencia la intensidad de las mismas, esto es similar a lo ocurrido con los MOF de BTC de cobalto y níquel, debido a la similitud de los radios iónicos de los centros metálicos, cabe resaltar, que los resultado obtenidos por DRX y los obtenidos por FT-IR, apuntan a que se logró obtener con éxito los MOF de 1MI, esto es debido a que los materiales cuentan con una estructura cristalina definida y los grupos provenientes del 1-MI.

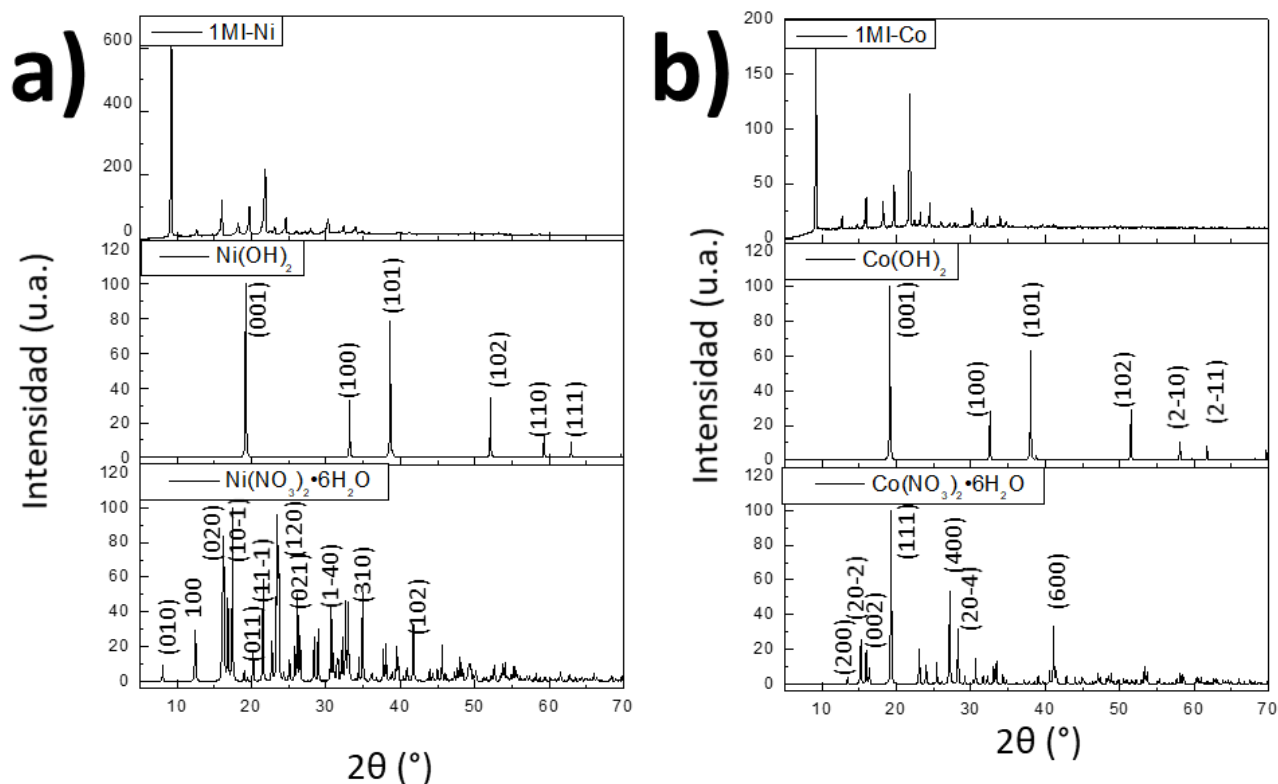


Figura 15 Comparativa de los difractogramas de DRX de los MOF de 1MI y los difractogramas de precursores e impurezas obtenidos de Crystallography Open Database (COD): a) 1MI-Ni comparado con las difractogramas del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (COD ID: 1011134) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (COD ID: 2106177) b) 1MI-Co comparado con las difractogramas del $\text{Co}(\text{OH})_2$ (COD ID: 1010267) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (COD ID: 1526307).

Los difractogramas de los MOF 1MI bimetálicos (Figura 16) se compararon con los difractogramas de los MOFs monometálicos, mostrando que ambos difractogramas al igual que en el caso de los MOF de BTC, son similares, presentando las mismas señales en ambos casos, incluso las intensidades que presentan las señales son similares en cuanto a intensidad, es decir, la señal ubicada en 9.8° es la de mayor intensidad de todas, seguida por la señal en 21.5° .

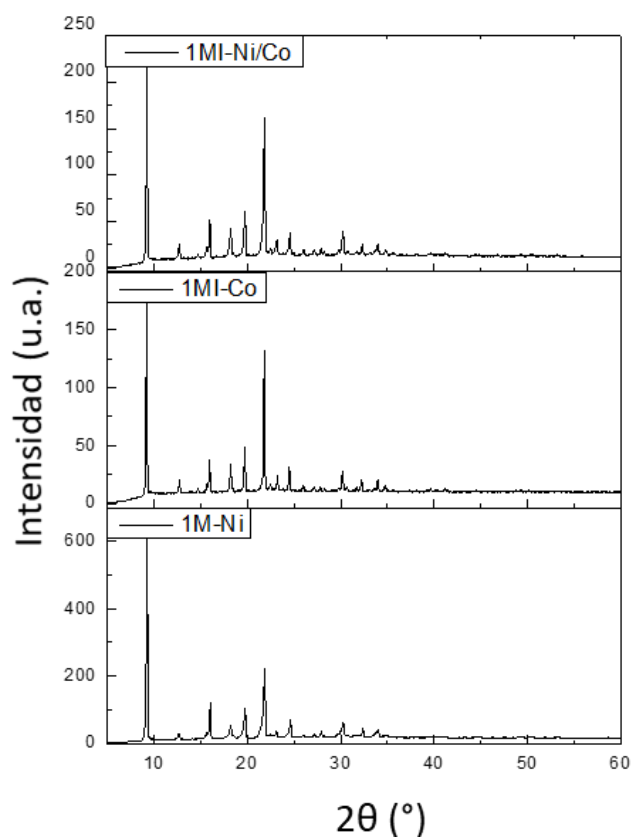


Figura 16 Comparación de los difractogramas de DRX de los MOF de 1MI mono- y bimetálicos de cobalto y níquel.

Empleando los difractogramas que se observan en la Figura 16, se realizaron los cálculos para la estimación del tamaño del cristalito utilizando la ecuación de Debye-Scherrer con respecto a la señal que se aprecia en 9.8° , los resultados de los cálculos pueden verse resumidos en la Tabla 3, los MOF 1MI siguen un orden específico en cuanto a su tamaño de cristal, dicho orden de manera descendente es $1\text{MI-Co} > 1\text{MI-Ni/Co} > 1\text{MI-Ni}$, siendo sus tamaños de cristal 53.8, 47.5 y 44.6 nm, respectivamente.

Los resultados obtenidos de estimación de cristalito de los MOFs 1MI, siguen la misma tendencia en el orden del tamaño de cristalito que los MOFs con el ligante de BTC, en ambos tipos de MOF el orden se ve determinado por el radio iónico de los centros de coordinación, siendo el radio iónico de Co^{2+} mayor que el Ni^{2+} , lo cual es congruente con los resultados obtenidos donde el MOF de 1MI-Co posee un mayor tamaño de cristalito con respecto al 1M-Ni.

Tabla 3 Valores obtenidos de la estimación del tamaño de cristalito de los MOFs mono- y bimetálicos, obtenidos con 1MI como ligante.

	Tamaño de cristal (nm)	Promedio (nm)
1MI-Ni	58.82	44.6
	56.56	
	31.50	
	36.92	
	39.26	
1MI-Co	58.79	53.8
	51.05	
	64.59	
	47.56	
	47.13	
	69.61	
	40.78	
	56.89	

1MI-Ni/Co	37.36	47.5
	32.83	

El análisis morfológico de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de FE-SEM, donde se obtuvieron las micrografías que se presentan en la Figura 17, los MOF de 1MI-Ni muestran una forma irregular, pero con superficie lisa al igual que los MOF de 1MI-Co. Sin embargo en este último no se observan aglomerados pequeños y presenta una superficie aún más lisa que el de níquel, en el caso del MOF 1MI bimetalico, tiene una morfología parecida al que presenta el 1MI-Ni, A simple vista en ninguno de las micrografías se presentan ninguna aspereza ni cambio de morfología, esto sumado a que el mapeo elemental realizado muestra una distribución homogénea en los tres casos nos lleva a concluir que los centros metálicos se integraron con éxito a los ligantes de 1MI, esto también sumado a las pruebas obtenidas anteriormente en los difractogramas de rayos X.

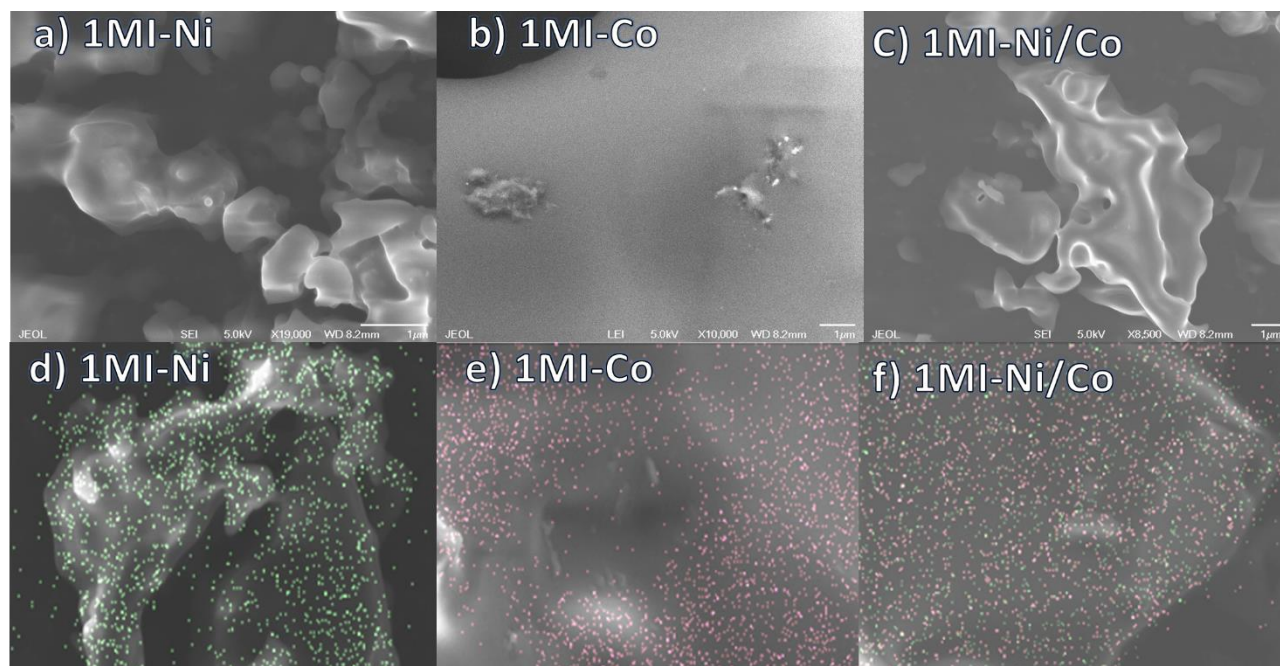


Figura 17 Micrografías de los MOF mono- y bimetalicos de 1MI y su mapeo elemental realizado con la técnica de EDX.

4.2 Adición de los MOFs a las esponjas de melamina

La Figura 18 nos muestra las micrografías de las esponjas recubiertas con los de MOF de BTC y 1MI. En el caso de a), b) y c) se muestra esponjas con los MOF de BTC mono- y bimetalicos, los MOF fueron adicionado por inmersión, sumergiendo la esponja en una dispersión de los MOF de BTC en agua, se observa que los MOF de BTC formaron un decorado y conservaron su morfología de tipo barra, además no se observaron aglomeraciones que taparan los poros de las esponjas.

Por su parte las esponjas con MOF de 1MI no se adherían a las de las esponjas de melamina utilizando el método de inmersión, debido a esto se optó por sintetizar los MOF de 1MI sobre las fibras. Las micrografías de la Figura 18 d),e) y f) muestran que los MOF de 1MI recubrieron la superficie de la esponja, cabe resaltar que los MOF de 1MI-Ni presentan una superficie lisa pero está compuesto por aglomerados irregulares, en el caso de los 1MI-Co recubrió en su totalidad la fibra, dejando una superficie que se asemeja a redes, por su parte MOF 1MI-Co/Ni recubren completamente las fibras, además, presentan superficies lisas, sin embargo, a diferencia de los monometalicos, el bimetalico aumenta el grosor de las fibras.

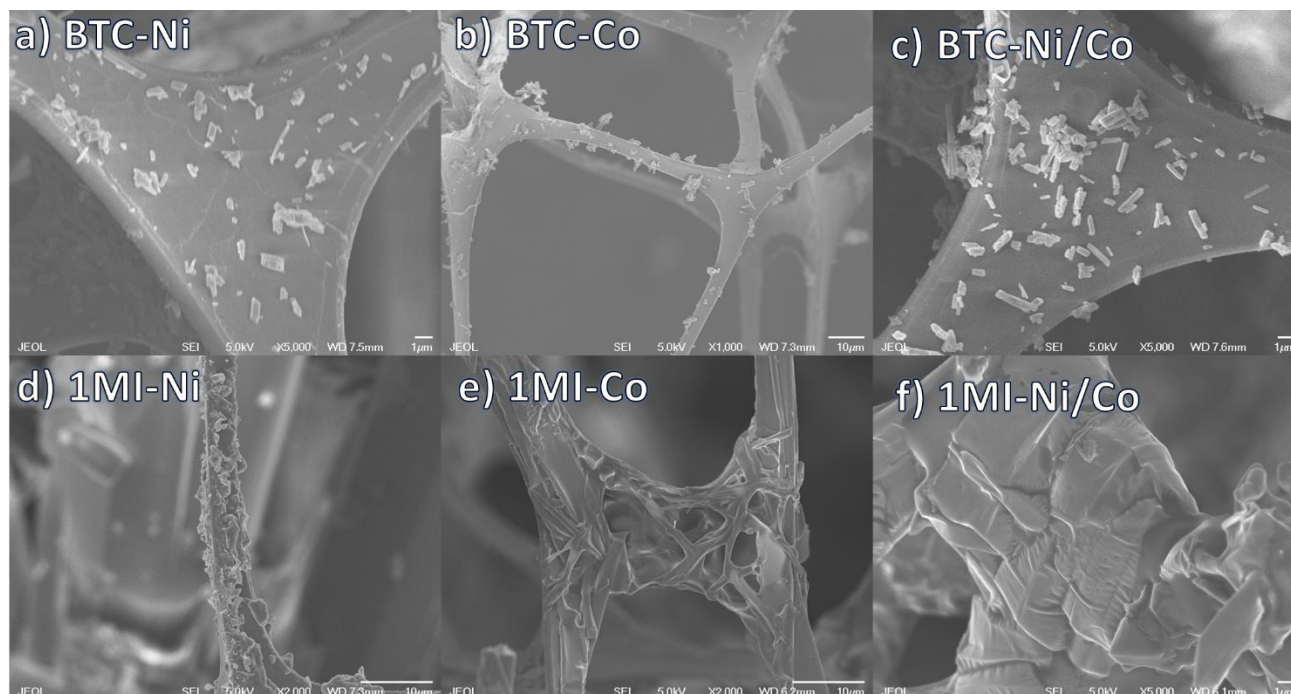


Figura 18 Micrografías de los MOF de 1MI y BTC sobre las esponjas de melamina.

4.3 Pirólisis de las esponjas con MOFs

Las esponjas de melamina con los MOF se pirolizaron en atmósfera inerte a temperaturas de 300, 500 y 700 °C; esperando que estos conservaran su morfología, pero aumentara la rugosidad de su superficie. Para comprobar lo anteriormente dicho se realizaron las micrografías que se muestran en la Figura 19, donde observamos las esponjas con los MOF de BTC pirolizadas a distintas temperaturas.

En general los MOF de BTC sobre las esponjas de melamina que se sometieron a temperaturas de 300 °C, no presentaron cambios notables en su morfología, manteniendo su forma de barra y superficies lisas. En cambio al someterlos a

temperaturas de 500 °C, aparecen partículas de morfología esférica en la superficie de los MOFs pirolizados, en el caso de los BTC-Ni estas partículas son menos notorias y tienen un tamaño que se presenta en el intervalo de 46.3 nm hasta 77.9 nm por su parte los MOF BTC-Co y BTC-Ni/Co, comienzan a perder su morfología inicial, además de incrementar su rugosidad y se observa la aparición de partículas con tamaños en un intervalo de 82-183 nm para BTC-Co y 241.5- 325.4 nm en el caso de BTC-Ni/Co.

Observando las micrografías de los MOF-BTC a 700°C, se aprecia que los BTC-Ni siguen sin perder su morfología inicial, pero, las partículas esféricas están más definidas en comparación con las observadas en la pirólisis de 500 °C y estas presentan un tamaño que está en el intervalo de 41.4 nm hasta 64.8 nm. Los MOF de BTC-Co y BTC Ni/Co, siguen siendo muy similares entre si al ser sometidas a la temperatura de 700 °C, en ambos casos las partículas pequeñas que observamos a 500 °C se aglomeran formando partículas de mayor tamaño y más irregulares, estos aglomerados presentan tamaños de partícula que van desde 172.5 nm hasta 242.9 nm en los BTC Co y 96.0 hasta 267.5 en el caso de los BTC Ni/Co, ambos pirolizados a 700 °C.

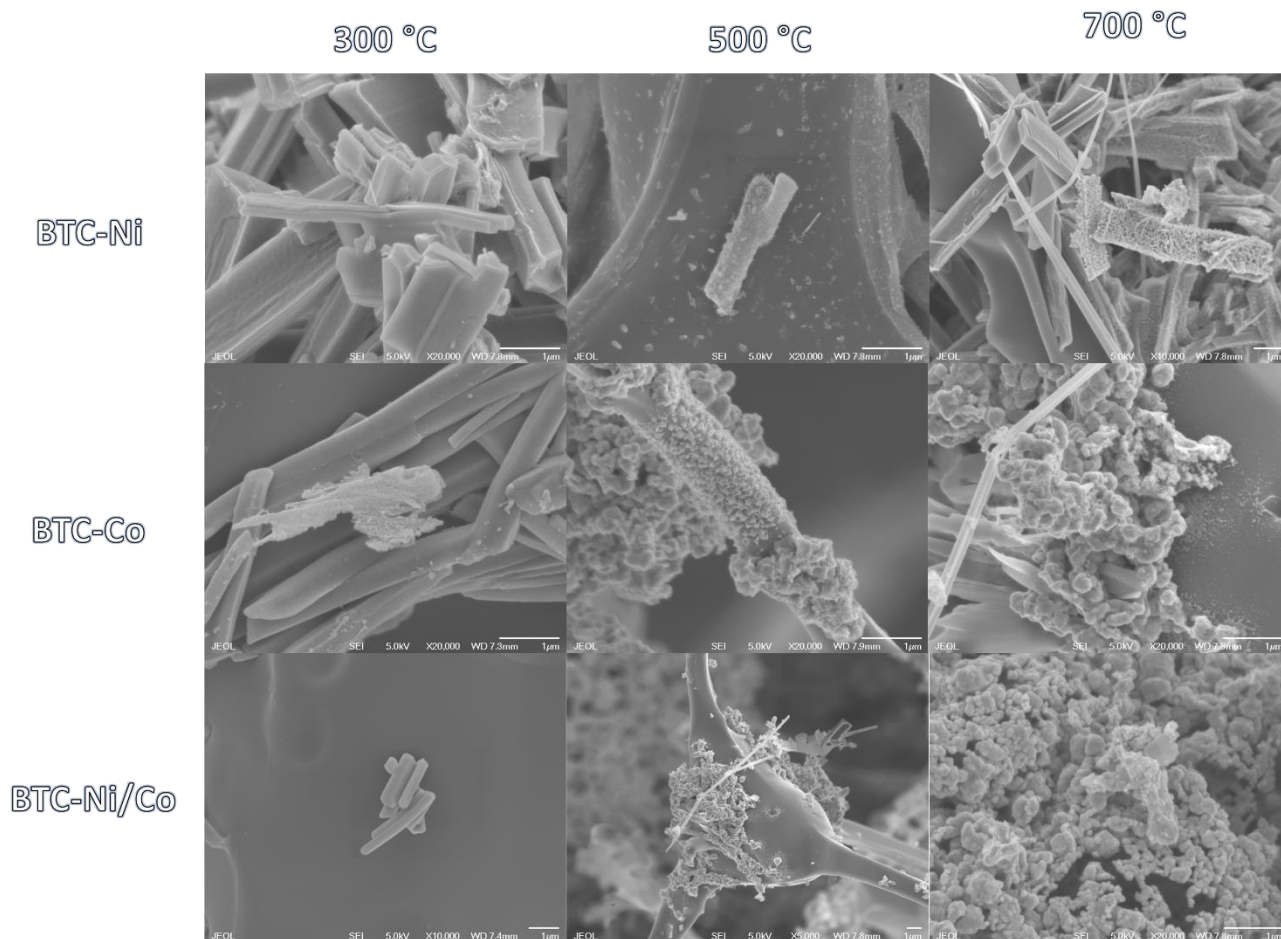


Figura 19 Micrografías de las esponjas con los MOF de BTC, pirolizadas a 300, 500 y 700 °C.

En la Figura 20 se muestran las micrografías de las esponjas con los MOF de 1MI pirolizadas a temperaturas de 300, 500 y 700 °C, todas las esponjas pirolizadas con dicho MOF presentan diferencias notables con respecto a las esponjas sin pirolizar con los MOF de 1MI. La pirólisis a 300 °C de las esponjas con MOF 1MI provocó la aparición de pequeñas partículas esféricas con tamaños de 54.4-65.3 nm en las esponjas con 1MI-Ni y 57.6-76.4 nm en as esponjas con 1MI-Co, en el caso del material bimetalico 1MI-Ni/Co, se observa que las partículas esféricas se encuentran en mayor cantidad y presentan un mayor tamaño (50.6-76.9 nm), además de formar algunos aglomerados en la superficie de la esponja.

Continuando con el análisis de las micrografías en la Figura 20 podemos observar que mientras mayor es la temperatura de pirólisis también es mayor la rugosidad y la aparición de las partículas en forma esférica, las partículas que aparecen en 1MI-Ni, presentan una morfología definida, un tamaño de partícula de 88.9-96.35 nm y se encuentran dispersas uniformemente en las fibras de la esponja, por su parte, las partículas que aparecen en las esponjas con 1MI-Co pirolizadas a 500 °C han comenzado a aglomerarse en la superficie y cuentan con un tamaño de partícula de 93.2-124.9 nm, la última de las esponjas pirolizadas a 500 °C que se presenta en la micrografía es la que contiene el MOF bimetalico 1MI-Ni/Co, la cual formó una capa alrededor de las fibras con la aglomeración de sus partículas (101.4-135.4 nm), que presenta algunas aperturas que dejan ver la fibra de la esponja, además, presenta otras partículas definidas de mayor tamaño y de forma esférica que se encuentra encima de la capa de sus partículas aglomeradas.

Para finalizar con el análisis a las micrografías tenemos las de las esponjas con los MOF de 1MI, pirolizadas a 700°C, también ubicadas en la Figura 20, en estas micrografías encontramos el mayor cambio morfológico entre los MOF de 1MI, donde las esponjas que contienen 1MI-Ni presenta pequeñas partículas de tamaño 72.4-126.1 nm que se encuentran dispersas homogéneamente, pero lo que más resalta son los huecos que se forman en la superficie del material, los cuales tienen un diámetro de 395.6-480.5 nm.

En el caso de las esponjas que contienen 1MI-Co los aglomerados comienzan a deshacerse dando lugar a partículas individuales pero de mayor tamaño (106.4-162.8 nm), sin embargo aún se aprecia algunas aglomeraciones en el material, por último las esponjas que contienen el MOF bimetalico de 1MI-Ni/Co, presentan partículas irregulares de mayor tamaño (421.9-472.8 nm), que son el resultado de las aglomeraciones observadas en el material pirolizado a 500 °C, adicionalmente,

estas partículas se encuentran acomodadas de manera que se forman algunas cavidades de tamaño variable.

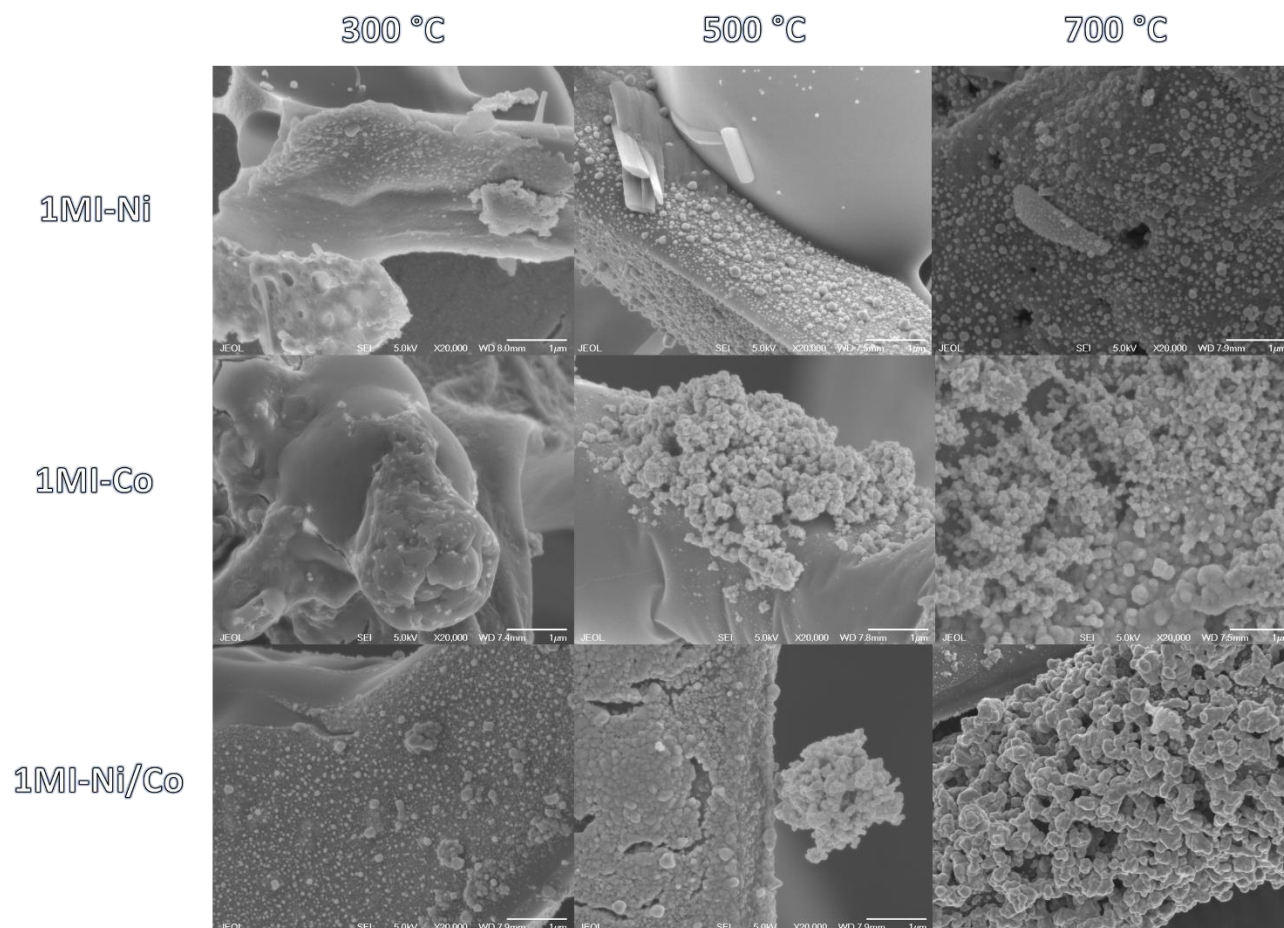


Figura 20 Micrografías de las esponjas con los MOF de 1MI, pirolisadas a 300, 500 y 700°C.

4.4 Pruebas de hidrofobicidad.

Como se observó en la sección de antecedentes, la hidrofobicidad es uno de los factores cruciales para los materiales aplicados en la absorción de petróleo disperso en agua, debido a que este factor le permite a los absorbentes tener una mayor selectividad hacia las especies oleofilicas que contaminan el agua, por esta razón en este trabajo se decidió cuantificar las propiedades hidrofóbicas de las esponjas fabricadas, mediante la medición de su CA.

Los resultados de las mediciones del CA de las esponjas de carbón empleando el software Image J con el DropSnake plugin y el LB-ADSA (Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis) plugin, pueden ser observados en la Figura 21, de manera general, la gráfica nos muestra que para la mayoría de las esponjas de carbón existe una tendencia que indica que mientras mayor sea la temperatura de pirolisis en el proceso de fabricación, mayor será su CA, siendo las únicas excepciones las esponjas de carbón derivadas de los MOFs de BTC que contengan centros metálicos de Co.

El comportamiento anómalo de las esponjas de BTC puede deberse a dos factores, el primero es a la pérdida total de la morfología de tipo bastón y la ausencia de cavidades comparadas con sus homónimos pirolizados a 700 °C, esto se puede ver corroborado por las micrografías de la Figura 19, además, se sabe que la formación de cavidades en las superficie de los materiales ayuda al aumento de las propiedades hidrofóbicas, dichas cavidades al momento entrar en contacto con el agua, permanecen llenas de aire impidiendo el paso de las moléculas de agua a su interior.

Así mismo comparamos los resultados de las esponjas pirolizadas con o sin recubrimiento de los MOFs, los resultados muestran que hay una notable diferencia entre las esponjas no recubiertas y las recubiertas con los MOFs. En todos los casos los MOFs con el ligante BTC mejoraron las propiedades hidrofóbicas de las esponjas de carbón, la razón de esta mejora en sus propiedades se le atribuye al aumento de la rugosidad superficial de las fibras, a la inclusión de cavidades. a las temperaturas más altas de pirolisis y a la fácil eliminación de los grupos hidrofílicos de BTC.

Por el contrario, los MOFs de 1MI disminuyeron el CA de las esponjas de carbón en comparación con las esponjas sin recubrir, esto se puede explicar desde dos enfoques diferentes, el primero es que a diferencia de los materiales fabricados con BTC, las esponjas con 1MI no presenta aumentos de rugosidad tan drásticos, esto es debido en parte a que los MOFs de 1MI se adicionaron a la esponja haciéndolos crecer directamente en su superficie.

El segundo enfoque y el que más influencia tiene, es que la estructura del ligante hace más difícil la eliminación de sus grupos más electronegativos, por lo cual, pese a ser pirolizado a 800 °C, no elimina de manera completa sus grupos hidrofílicos, disminuyendo en gran medida su CA, si bien los materiales pirolizados a 700 °C mejoran su CA, esto es debido a la aparición de las cavidades similares a las observadas en el caso de las esponjas fabricadas con MOFs BTC, sin embargo, la influencia de estos grupos hidrófilos residuales sigue siendo superior.

Para finalizar con el análisis de CA, debemos resaltar los materiales que cumplen con CA adecuado para la remediación de derrames de petróleo disperso en agua, estos son aquellos que tengan un CA superior a 90°, por lo cual descartamos la implementación de todos los materiales fabricados con los MOFs de 1MI y las Esp-MF pirolizadas a 300 y 500 °C.

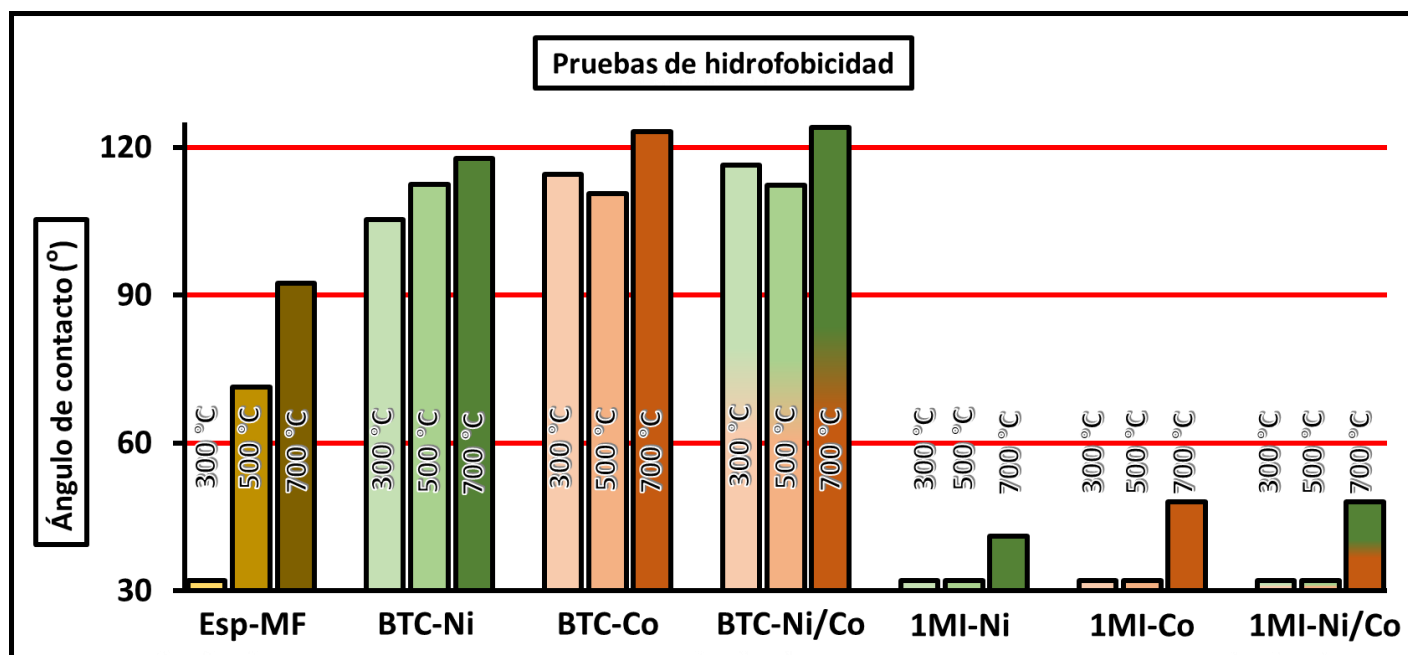


Figura 21 Medición del ángulo de contacto con Image J, utilizando el DropSnake plugin y el LB-ADSA (Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis) plugin.

4.5 Pruebas de absorción de petróleo y reutilización.

Los resultados de las pruebas de capacidades de absorción de las esponjas de carbón fabricadas en el presente trabajo se pueden apreciar en la Figura 22, esta gráfica incluye todos los materiales fabricados incluyendo las esponjas sin recubrimiento de los MOFs, para poder hacer una comparativa y determinar de que forma impactan los recubrimientos en las propiedades de absorción del material.

A primera vista se puede apreciar una marcada tendencia, en donde las esponjas sometidas a temperaturas más elevadas durante su proceso de fabricación tienen las menores capacidades de absorción, este comportamiento concuerda con la disminución de volumen que sufren las esponjas mientras mayor sea la temperatura de pirolisis, en otras palabras, el material se vuelve más denso, disminuyendo el

volumen interno de las esponjas de carbón, provocando que el material tenga menos espacio para el almacenamiento del petróleo que ingresa a su interior.

Por su parte, otro factor que se debe considerar es la disminución de la elasticidad de las fibras que componen la esponja, la mayoría de las esponjas pueden aumentar de tamaño para dar paso a que más petróleo ingrese a su interior. Sin embargo, mientras mayor sea la temperatura de pirolisis, mayor será la rigidez que presentan las fibras, debido a este factor y a la disminución del volumen interno de las esponjas es que se puede explicar el efecto negativo que tiene el aumento de la temperatura durante el proceso de pirolisis en las capacidades de absorción de los materiales.

Otro aspecto que sale a relucir durante el análisis de la Figura 22, son las capacidades de absorción de las esponjas sin recubrimientos de los MOFs, donde en todos los casos, en donde se les compara con sus homólogos recubiertos y pirolisados a la misma temperatura, las Esp-MF sin recubrir, presentan mayores capacidades de absorción, y aunque en un principio se pudiese pensar que es debido a las interacciones químicas entre los MOFs y el crudo de petróleo, un análisis más profundo de los resultados nos demuestra que esto es debido a un factor físico.

Los MOFs al recubrir las fibras internas de la esponja, provocan la disminución en el volumen interno de la esponja, es por ello que estos materiales no presentan una capacidad de absorción igual a las esponjas sin recubrir, este problema puede observarse en otros trabajos reportados en la literatura como por ejemplo el de Marta Bauza *et.al.*⁶⁷, donde podemos observar que sus MOFs pirolisados adicionados a la esponja ocupan grandes volúmenes que se encuentran entre las fibras.

Se debe resaltar que las esponjas obtenidas durante este trabajo de tesis, poseen una capacidad de absorción superior a las obtenidas por Marta Bauza *et.al.*⁶⁷,

debido a que nuestro método de adición de los MOFs a las esponjas y de pirolisis en un solo paso permite que los MOFs se adhieran a la superficie de las fibras y no formen tantos aglomerados dentro de la esponja.

La Figura 22 también nos muestra que los cuatro mejores materiales estudiados en este trabajo con mejores capacidades de absorción siguen el siguiente orden de manera descendente Esp-MF 300 °C > 1MI-Ni/Co 300 °C > Esp-MF 300 °C > BTC-Co 300°C, siendo sus capacidades de absorción 65.7, 62.3, 59.7 y 54.4 g/g. Aún con estas capacidades de absorción relativamente buenas, aun no podemos indicar cuáles de estos materiales son los mejores para ser aplicados en la remediación de los derrames de petróleo en cuerpos de agua.

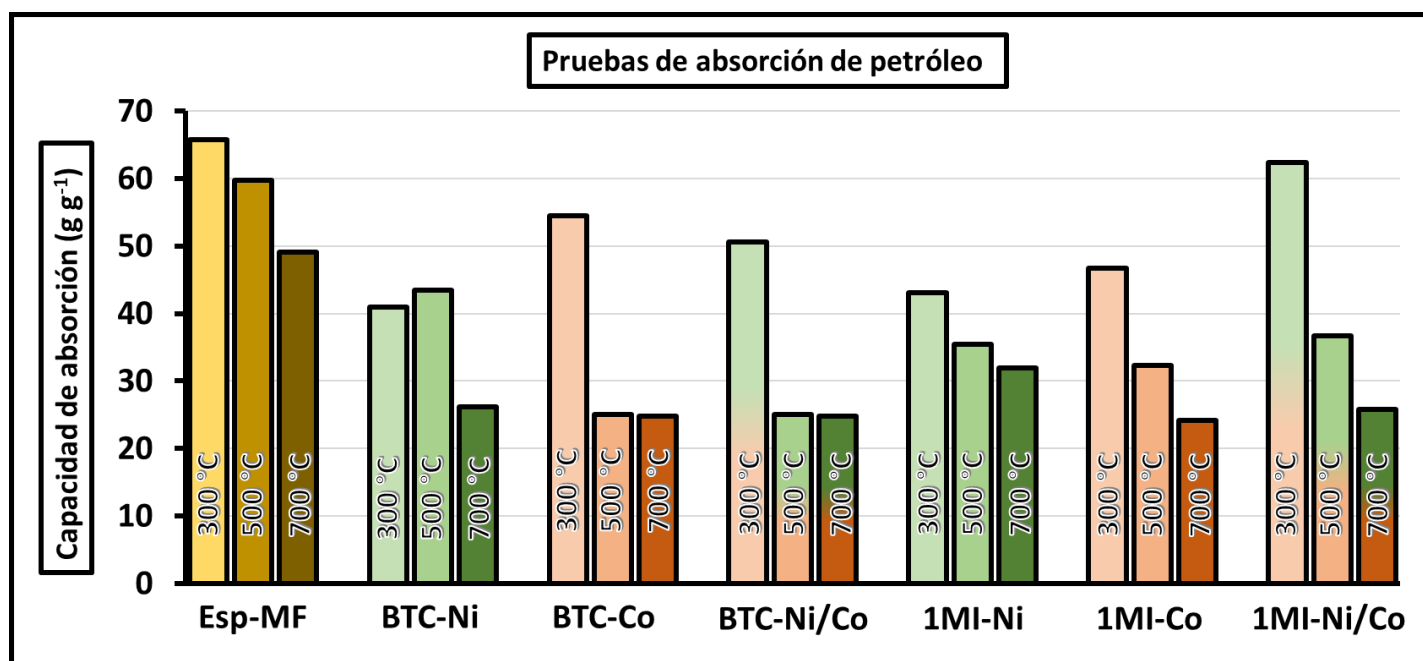


Figura 22 Capacidad de absorción de las esponjas de carbono utilizando el método ASTM F726-99.

Para poder determinar cuáles de las esponjas de carbón fabricadas en esta tesis tienen el mayor potencial de ser empleados en la eliminación de petróleo disperso en agua, debemos de tener en cuenta tres factores, los cuales son su capacidad de

absorción de petróleo, su hidrofobicidad y la cantidad de veces que el material puede ser reutilizado sin perder su capacidad de absorción. Si bien anteriormente ya analizamos las propiedades hidrofóbicas y las capacidades de absorción de los materiales fabricados, aun nos falta determinar sus capacidades de reutilización, por ello se decidió analizar la cantidad de ciclos de absorción/desorción que las esponjas de carbón pueden soportar, haciendo dicha medición solo a los materiales que poseen las propiedades hidrofóbicas aptas para su implementación en la remoción de petróleo disperso en agua.

En la Figura 23 se muestra los resultados de las pruebas de reutilización, de manera similar a las pruebas de capacidad de absorción, podemos observar que el aumento de la temperatura de pirolisis tiene un impacto negativo en el número de ciclos que pueden soportar las esponjas de carbón fabricadas, cabe destacar que las esponjas pirolizadas a 700 °C, fueron sumamente frágiles, lo que provocó que llegado a cierto número de ciclos de absorción/desorción, las esponjas se desmoronará por completo. La tendencia de que a mayor temperatura de pirolisis menor es la reutilización del material, puede ser atribuida en gran medida a la rigidez estructural provocada por el proceso de carbonización, las esponjas de carbón obtenidas a altas temperaturas sufren la ruptura de sus fibras al ser sometidas al proceso de extrusión para la extracción del petróleo en el interior de la esponja, dichas rupturas son ocasionadas por la falta de elasticidad de las fibras carbonizadas.

Si bien se pudo plantear otras opciones para la extracción del petróleo en el interior de las esponjas, se consideró que varias de las estrategias alternativas de extracción producirían más desventajas comparadas con el proceso de extrusión, como ejemplos tenemos la quema del petróleo en el interior de la esponja, que no nos permitiría recuperar el petróleo, lo que supone la emisión de gases contaminantes y una pérdida económica derivada de la eliminación del petróleo, por otra parte también se propuso el lavado con etanol, sin embargo, este método

supondría también agregar otras etapas al proceso de remediación, lo que se traduce en un aumento en el costo de operación.

Cabe mencionar que, si se considera que los valores de capacidad de absorción de las esponjas pirolizadas a 500 y 700 °C no supera a las esponjas de carbón obtenidas a 300 °C, cambiar el método de recuperación del petróleo en el interior de las esponjas, no presentara ningún beneficio adicional con respecto al método de extrusión que se emplea en este trabajo de tesis.

Retomando el análisis de la Figura 23, podemos observar que independientemente de la capacidad inicial de la absorción de petróleo, la gran mayoría de las esponjas de carbón pirolizadas a la misma temperatura, aguantan el mismo número de ciclos de absorción/desorción conservando el 80% de sus capacidades de absorción, siendo para los materiales obtenidos a 300 °C 12 ciclos, en el caso de los fabricados a 500 °C 4 ciclos, con excepción del BTC-Ni 500 °C que aguanta 6 ciclos, por ultimo tenemos las esponjas obtenidas a 700 °C, que solo pueden ser sometidos a 1 ciclo de absorción/desorción, después de eso sus capacidades de absorción suelen disminuir en picada, hasta que la esponja se desmorona por completo a los 8 ciclos.

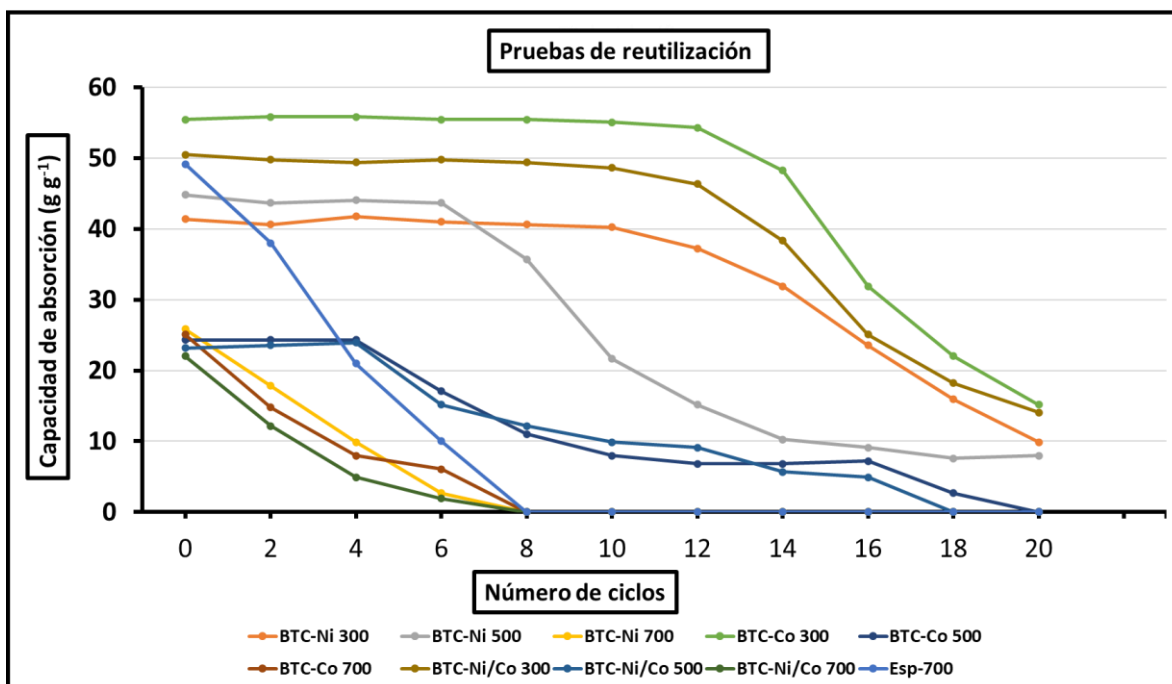


Figura 23 Gráfica que muestra el desempeño durante los ciclos de absorción/desorción, de las esponjas de carbón sintetizadas en este trabajo de tesis.

Los resultados obtenidos de los dieciocho diferentes materiales fabricados, nos demuestran que solo tres de las esponjas de carbón fabricadas tienen un gran potencial para ser aplicados en la remediación de petróleo disperso en agua, debido a que todos ellos cuentan con un CA mayor a 90°, soportan hasta 12 ciclos de absorción/desorción y poseen capacidades de absorción relativamente altas en comparación con los materiales de su mismo tipo reportados en la literatura, las esponjas que tienen dicho potencial son Co-BTC 300 °C, Ni/Co-BTC 300 °C y Ni-BTC 300 °C, con capacidades de absorción de 54.4, 50.5 y 41.0 g/g respectivamente.

Otra ventaja añadida que poseen las tres esponjas de carbón obtenidas, es que todas fueron sintetizadas mediante un proceso de pirolisis a 300 °C durante 1 h, esto mejora la relación costo/beneficio que estos materiales pueden ofrecer, ya que la temperatura es relativamente baja en comparación con los procesos de

fabricación de otras esponjas de carbón que son sometidas a temperaturas mayores a 800 °C. Además, todo el proceso que comprende desde la obtención de los MOFs, hasta el recubrimiento de las esponjas de carbón se realiza a temperatura ambiente, con excepción del secado de la esponja recubierta que se realiza a 80 °C durante 1h.

Cabe resaltar que durante todo el proceso de síntesis no se produjo ningún subproducto y que el método empleado para la extracción del petróleo durante los ciclos de absorción/desorción, es la compresión de las esponjas, haciéndolo una alternativa sencilla, económica y de fácil implementación en el caso de un derrame de petróleo.

Por último, en la Tabla 4 se puede ver una comparación entre las capacidades de absorción de esponjas reportadas en la literatura y los tres mejores materiales obtenidos en este trabajo de tesis, ordenados de forma descendente, podemos observar que el Co-BTC 300 °C presenta una de las mejores capacidades de absorción, solo superado por el material reportado por Andrew Lin et.al.⁶³, por otra parte, las esponjas de carbón Ni/Co-BTC 300 °C y Ni-BTC 300 °C ocupan el cuarto y quinto puesto respectivamente, lo que muestra el potencial de estos materiales para ser aplicados en la remediación de petróleo disperso en agua.

Tabla 4 Comparativa entre las capacidades de absorción ordenadas de forma descendente, de los materiales fabricados a partir de MOFs recopilados en la sección de antecedentes y las tres mejores esponjas de carbón obtenidas en este trabajo de tesis (Los materiales resaltados).

Año	Autor [referencia]	Material	Capacidad de absorción (g/g)
2016	Andrew Lin et.al. ⁶³	Esponjas de carbón derivadas de la pirolisis de esponjas de carbón con el MOF ZIF-67 (Co).	61.0

-	-	Co-BTC 300 °C	54.4
2020	Xiaoxu Dong et.al. ⁶²	Esponjas de melamina recubiertas con PD, MIL-53 (Fe) y 1-dodecanotiol (DDT).	54.1
-	-	Ni/Co-BTC 300°C	50.5
-	-	Ni-BTC 300°C	41.0
2012	Abhik Banerjee et.al. ⁶⁵	Composito de carbón poroso fabricado a partir de MOFs (Fe), usando como ligante ácido ftálico.	40.0
2019	Junfeng H. et.al. ⁶⁸	Carbón poroso fabricado mediante la pirolisis de ZIF-67 (Co).	40.0 (Aceite de castor)
2021	Marta Bauza et.al. ⁶⁷	Esponjas de carbón fabricadas a partir de la pirolisis de esponjas de melamina recubiertas con MOF MIL-100 (Fe).	17.0 (Cloroformo)

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis, se obtienen las siguientes conclusiones:

- Se logro sintetizar los MOF de BTC mono- y bimetálicos de cobalto y níquel por una técnica sencilla en un medio acuoso, logrando morfologías definidas de tipo barra.
- Los resultados de los análisis obtenidos en el presente trabajo nos proporcionan pruebas que nos indican la obtención de los MOF que utilizan como ligante 1-MI, el cual presenta una estructura cristalina definida, morfologías no definidas y conserva los grupos funcionales del ligante que se emplea en su síntesis, cabe resaltar que el método utilizando es el de precipitación controlada y se emplearon como cationes níquel y cobalto.
- La adición de los MOF a las esponjas de melamina por el método de inmersión solo fue efectivo con los MOF de BTC, logrando un decorado en las superficies de las fibras, además, este método no alteró de ninguna forma la morfología de los MOF de BTC. En el caso de los MOF de 1MI, se tuvieron que sintetizar directamente sobre las fibras de la esponja, los MOF con 1MI de cobalto recubrieron completamente las fibras, mientras que el monometálico de níquel, fue menos homogéneo.
- La pirólisis de los MOF en las esponjas generó la aparición de partículas de tamaño nanométrico, que en base a la teoría, son la formación de incrustaciones de partículas metálicos. Adicionalmente, se observa que mientras mayor es la temperatura de pirólisis mayor es la rugosidad que presenta el material, además, entre los cambios más resaltantes son la

aparición de poros de los MOF de 1MI-Ni y las cavidades que presenta el MOF bimetalico de 1MI, ambos pirolizados a 700°C.

- Los MOFs de 1MI tienen efectos negativos en la fabricación de las esponjas de carbón hidrofóbicas, debido a la dificultad de eliminar totalmente los grupos electronegativos de los 1MI, por el contrario, el recubrimiento de las esponjas con MOFs de BTC no tienen este problema, e incluso son capaces de aumentar el CA de las esponjas por el aumento de la rugosidad en la superficie de las fibras.
- El aumento de la temperatura de pirolisis tiende a tener un efecto positivo en la hidrofobicidad de la mayoría de las esponjas con o sin recubrimiento, por el contrario, la capacidad de absorción y la reutilización de las esponjas se ven disminuidas frente al incremento de la temperatura de pirolisis de estos materiales.
- De las dieciocho esponjas de carbón fabricadas en este trabajo, solo tres tienen un gran potencial para ser aplicadas en la remoción de petróleo disperso en agua, las cuales son Co-BTC 300 °C, Ni/Co-BTC 300 °C y Ni-BTC 300 °C, los cuales presentaron capacidades de absorción de petróleo de 54.4, 50.5 y 41.0 g/g. En definitiva, este trabajo se produjeron esponjas de carbón, que pese a no logran equiparar la capacidad de 64 g/g propuestas en la hipótesis, tienen propiedades que las convierten en materiales prometedores como absorbentes en la remoción de petróleo disperso en agua, además de presentar métodos de fabricación sencillos, baratos y fáciles de implementar.

6. RECOMENDACIONES

A partir de los datos recopilados durante este trabajo de tesis, se realizan las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Probar las esponjas Co-BTC 300 °C, Ni/Co-BTC 300 °C y Ni-BTC 300 °C, para la remediación de otros líquidos no polares dispersos en agua, tales como hexano, gasolina, cloroformo, diésel, etc.
- Fabricar y evaluar la capacidad de absorción de nuevas esponjas de carbón mono-/bimetálicos empleando recubrimientos de MOFs con diferentes centros de coordinación.
- Fabricar nuevas esponjas de carbón a partir de la pirólisis de Esp-MF recubiertas con MOF sintetizados a partir de diferente ligantes, los MOFs empleados deberán contar con la característica de que sus grupos más electronegativos sean fácilmente eliminados mediante el proceso de pirólisis.
- Evaluar las propiedades de las esponjas de carbón derivadas de MOFs 1MI para otro tipo de aplicaciones, debido a que el contenido de nitrógeno de estos materiales podría ser útil en la creación de electrodos.

7. REFERENCIAS

1. Oil products domestic consumption. Global Energy Statistical Yearbook 2019. Published 2019. <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>
2. Dudley B. BP statistical review of world energy statistical review of world. *BP Stat Rev London, UK, accessed.* 2019;6:2018.
3. Novaki LP, Moraes EO, Goncalves AB, et al. Solvatochromic and Solubility Parameters of Solvents: Equivalence of the Scales and Application to Probe the Solubilization of Asphaltenes. *Energy and Fuels.* 2016;30(6):4644-4652. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b00461
4. Afenyo M, Veitch B, Khan F. A state-of-the-art review of fate and transport of oil spills in open and ice-covered water. *Ocean Eng.* 2016;119:233-248. doi:10.1016/j.oceaneng.2015.10.014
5. Chen J, Zhang W, Li S, Zhang F, Zhu Y, Huang X. Identifying critical factors of oil spill in the tanker shipping industry worldwide. *J Clean Prod.* 2018;180:1-10. doi:10.1016/j.jclepro.2017.12.238
6. Mesa SL, Orjuela JM, Ortega Ramírez AT, Sandoval J-A. Revisión del panorama actual del manejo de agua de producción en la industria petrolera colombiana. *Gestión y Ambient.* 2018;21(1):87-98. doi:10.15446/ga.v21n1.69792
7. Jin Wu WC and SS. Oil spilled at sea. REUTERS GRAPHICS. <http://fingfx.thomsonreuters.com/gfx/rngs/OIL-SPILLS/010060SL1GQ/index.html>
8. Grosell M, Pasparakis C. Physiological Responses of Fish to Oil Spills. *Ann Rev Mar Sci.* 2021;13:137-160. doi:10.1146/annurev-marine-040120-094802
9. Ramirez MI, Arevalo AP, Sotomayor S, Bailon-Moscoso N. Contamination by oil crude extraction – Refinement and their effects on human health. *Environ*

Pollut. 2017;231:415-425. doi:10.1016/j.envpol.2017.08.017

10. Rodríguez-Trigo G, Zock JP, Montes II. Health effects of exposure to oil spills. *Arch Bronconeumol.* 2007;43(11):628-635. doi:10.1016/S1579-2129(07)60141-4
11. Miura T, Merçon J, Souza L, et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Effects of the water-soluble fraction of diesel oil (WSD) on the fertilization and development of a sea urchin (*Echinometra lucunter*). *Ecotoxicol Environ Saf.* 2018;162(June):59-62. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.06.040
12. Zolfaghari R, Fakhru'l-Razi A, Abdullah LC, Elnashaie SSEH, Pendashteh A. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. *Sep Purif Technol.* 2016;170:377-407. doi:10.1016/j.seppur.2016.06.026
13. Ameeta sharma BP. Review on environmental degradation of petroleum hydrocarbons in marine environment. *Int J Pharma Bio Sci ISSN.* 2014;4(2):221-227. doi:10.1039/b313104a
14. Silva R de CFS, Almeida DG, Rufino RD, Luna JM, Santos VA, Sarubbo LA. Applications of biosurfactants in the petroleum industry and the remediation of oil spills. *Int J Mol Sci.* 2014;15(7):12523-12542. doi:10.3390/ijms150712523
15. Joye SB, MacDonald IR, Leifer I, Asper V. Magnitude and oxidation potential of hydrocarbon gases released from the BP oil well blowout. *Nat Geosci.* 2011;4(3):160-164. doi:10.1038/ngeo1067
16. Hayase G, Kanamori K, Fukuchi M, Kaji H, Nakanishi K. Facile synthesis of marshmallow-like macroporous gels usable under harsh conditions for the separation of oil and water. *Angew Chemie - Int Ed.* 2013;52(7):1986-1989. doi:10.1002/anie.201207969
17. Hayase G, Kanamori K, Hasegawa G, Maeno A, Kaji H, Nakanishi K. A superamphiphobic macroporous silicone monolith with marshmallow-like flexibility. *Angew Chemie - Int Ed.* 2013;52(41):10788-10791.

doi:10.1002/anie.201304169

18. Wu L, Li L, Li B, Zhang J, Wang A. Magnetic, durable, and superhydrophobic polyurethane@Fe₃O₄@SiO₂@fluoropolymer sponges for selective oil absorption and oil/water separation. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015;7(8):4936-4946. doi:10.1021/am5091353
19. Zhang X, Li Z, Liu K, Jiang L. Bioinspired multifunctional foam with self-cleaning and oil/water separation. *Adv Funct Mater*. 2013;23(22):2881-2886. doi:10.1002/adfm.201202662
20. Song J, Wang H, Li Z, Long Y, Liu Z, Wang H. Large-scale blow spinning of carbon micro fiber sponge as efficient and recyclable oil sorbent. *Chem Eng J*. 2018;343:638-644. doi:10.1016/j.cej.2018.02.097
21. Xie G, Xi P, Liu H, et al. A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide–Fe₃O₄ hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution. *J Mater Chem*. 2012;22(3):1033-1039. doi:10.1039/C1JM13433G
22. Yang SJ, Kim T, Im JH, et al. MOF-derived hierarchically porous carbon with exceptional porosity and hydrogen storage capacity. *Chem Mater*. 2012;24(3):464-470. doi:10.1021/cm202554j
23. Ali M, Abdul H, Hasnain M, Mohajeri L, Mohajeri S. Bioresource Technology Optimal conditions for bioremediation of oily seawater. *Bioresour Technol*. 2010;101(24):9455-9460. doi:10.1016/j.biortech.2010.07.077
24. Buist I, Potter S, Nedwed T, Mullin J. Herding surfactants to contract and thicken oil spills in pack ice for in situ burning. *Cold Reg Sci Technol*. 2011;67(1-2):3-23. doi:10.1016/j.coldregions.2011.02.004
25. Agarwal A, Liu Y. Remediation technologies for oil-contaminated sediments. *Mar Pollut Bull*. 2015;101(2):483-490. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.09.010
26. Casanellas JP, López-Acevedo M. *Edafología: Uso y Protección de Suelos*. (Libros M-P, ed.); 2014.

27. Rodríguez JMS. *Manual de Lucha Contra La Contaminación Por Hidrocarburos*. Servicio Publicaciones UCA; 2008.
28. Shirtcliffe NJ, McHale G, Atherton S, Newton MI. An introduction to superhydrophobicity. *Adv Colloid Interface Sci.* 2010;161(1-2):124-138. doi:10.1016/j.cis.2009.11.001
29. Ma M, Hill RM. Superhydrophobic surfaces. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2006;11(4):193-202. doi:10.1016/j.cocis.2006.06.002
30. Cao L, Hu HA, Gao D. Design and fabrication of micro-textures for inducing a superhydrophobic behavior on hydrophilic materials. *Langmuir.* 2007;23(8):4310-4314. doi:10.1021/la063572r
31. Li XM, Reinhoudt D, Crego-Calama M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chem Soc Rev.* 2007;36(8):1350-1368. doi:10.1039/b602486f
32. Wenzel rn. resistance of solid surfaces. *Ind Eng Chem.* 1936;28(8):988-994. doi:10.1021/ie50320a024
33. Cassie ABD, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc.* 1944;40:546-551. doi:https://doi.org/10.1039/TF9444000546
34. Hao GP, Zhang Q, Sin M, et al. Design of Hierarchically Porous Carbons with Interlinked Hydrophilic and Hydrophobic Surface and Their Capacitive Behavior. *Chem Mater.* 2016;28(23):8715-8725. doi:10.1021/acs.chemmater.6b03964
35. Kharissova O V., Oliva González CM, Kharisov BI. Solubilization and Dispersion of Carbon Allotropes in Water and Non-aqueous Solvents. *Ind Eng Chem Res.* 2018;57(38):12624-12645. doi:10.1021/acs.iecr.8b02593
36. Li A, Sun HX, Tan DZ, Fan WJ, Wen SH, Qing XJ. Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption. *Energy Environ Sci.* 2011;4(6):2062-2065. doi:10.1039/c1ee01092a

37. Atta AM, El-hamouly SH, Alsabagh AM, Gabr MM. Crosslinked poly (octadecene-alt-maleic anhydride) copolymers as crude oil sorbers. *J Appl Polym Sci*. 2007;105(4):2113-2120. doi:10.1002/app
38. Ma Q, Cheng H, Fane AG, Wang R, Zhang H. Recent Development of Advanced Materials with Special Wettability for Selective Oil/Water Separation. *Small*. 2016;12(16):2186-2202. doi:10.1002/smll.201503685
39. Franus W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances : A Review. *Minerals*. 2017;7(3):37. doi:10.3390/min7030037
40. Beshkar F, Khojasteh H, Salavati-Niasari M. Recyclable magnetic superhydrophobic straw soot sponge for highly efficient oil/water separation. *J Colloid Interface Sci*. 2017;497:57-65. doi:10.1016/j.jcis.2017.02.016
41. Donnet J-B, Bansal RC. *Carbon Fibers*. Crc Press; 1998.
42. Goswami A. *Thin Film Fundamentals*. New Delhi: New Age International.; 2003.
43. Zhang Y, Qiu L, Yuan Y, Zhu Y, Jiang X, Xiao J. Applied Catalysis B : Environmental Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C/Cu}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CuO}$ core – shell composites constructed from MOF-based materials and their photocatalytic properties under visible light. *Applied Catal B, Environ*. 2014;144:863-869. doi:10.1016/j.apcatb.2013.08.019
44. Sun JK, Xu Q. Functional materials derived from open framework templates/precursors: Synthesis and applications. *Energy Environ Sci*. 2014;7(7):2071-2100. doi:10.1039/c4ee00517a
45. Dhakshinamoorthy A, Garcia H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*. 2012;41(15):5262-5284. doi:10.1039/c2cs35047e
46. WU J. Zn–Fe–ZIF-derived porous $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{/C@NCNT}$ nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries. *J Mater Chem A*. 2015;3(12):7793-7798. doi:10.1039/C5TA00805K

47. Zhang G, Hou S, Zhang H, et al. High-performance and ultra-stable lithium-ion batteries based on MOF-derived ZnO@ZnO quantum dots/C core-shell nanorod arrays on a carbon cloth anode. *Adv Mater.* 2015;27(14):2400-2405. doi:10.1002/adma.201405222
48. Bao W, Zhang Z, Zhou C, Lai Y, Li J. Multi-walled carbon nanotubes @ mesoporous carbon hybrid nanocomposites from carbonized multi-walled carbon nanotubes @ metal-organic framework for lithium sulfur battery. *J Power Sources.* 2014;248:570-576. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.132
49. Xi K, Cao S, Peng X, Ducati C, Kumar RV, Cheetham AK. Carbon with hierarchical pores from carbonized metal–organic frameworks for lithium sulphur batteries. *Chem Commun.* 2013;49(22):2192-2194. doi:10.1039/c3cc38009b
50. Chen W, Zhang Z, Bao W, et al. Hierarchical mesoporous γ -Fe₂O₃/carbon nanocomposites derived from metal organic frameworks as a cathode electrocatalyst for rechargeable Li-O₂ batteries. *Electrochim Acta.* 2014;134:293-301. doi:10.1016/j.electacta.2014.04.110
51. Alunkhe RR, Tang J, Kamachi Y, Nakato T, Kim JH, Yamauchi Y. Asymmetric supercapacitors using 3D nanoporous carbon and cobalt oxide electrodes synthesized from a single metal–organic framework. *ACS Nano.* 2015;9(6):6288-6296. doi:10.1021/acsnano.5b01790
52. Zhang P, Sun F, Shen Z, Cao D. ZIF-derived porous carbon: A promising supercapacitor electrode material. *J Mater Chem A.* 2014;2(32):12873-12880. doi:10.1039/c4ta00475b
53. Pachfule P, Biswal BP, Banerjee R. Control of porosity by using isorecticular zeolitic imidazolate frameworks (IRZIFs) as a template for porous carbon synthesis. *Chem - A Eur J.* 2012;18(36):11399-11408. doi:10.1002/chem.201200957
54. Bai F. Preparation and carbon dioxide uptake capacity of N-doped porous carbon materials derived from direct carbonization of zeolitic imidazolate

- framework. *Carbon N Y*. 2014;79:213-226. doi:10.1016/j.carbon.2014.07.062
55. Das R, Pachfule P, Banerjee R, Poddar P. Metal and metal oxide nanoparticle synthesis from metal organic frameworks (MOFs): Finding the border of metal and metal oxides. *Nanoscale*. 2012;4(2):591-599. doi:10.1039/c1nr10944h
 56. Wang H, Wang E, Liu Z, et al. A novel carbon nanotubes reinforced superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge for selective oil-water separation through a chemical fabrication. *J Mater Chem A*. 2015;3(1):266-273. doi:10.1039/c4ta03945a
 57. Cao N, Yang B, Barras A, Szunerits S, Boukherroub R. Polyurethane sponge functionalized with superhydrophobic nanodiamond particles for efficient oil/water separation. *Chem Eng J*. 2017;307:319-325. doi:10.1016/j.cej.2016.08.105
 58. Singh S, Jelinek R. Solar-mediated oil-spill cleanup by a carbon dot-polyurethane sponge. *Carbon N Y*. 2020;160:196-203. doi:10.1016/j.carbon.2020.01.016
 59. Khosravi M, Azizian S. Synthesis of a Novel Highly Oleophilic and Highly Hydrophobic Sponge for Rapid Oil Spill Cleanup. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015;7(45):25326-25333. doi:10.1021/acsami.5b07504
 60. Qiu S, Jiang B, Zheng X, Zheng J, Zhu C, Wu M. Hydrophobic and fire-resistant carbon monolith from melamine sponge: A recyclable sorbent for oil-water separation. *Carbon N Y*. 2015;84(1):551-559. doi:10.1016/j.carbon.2014.12.055
 61. Stolz A, Le Floch S, Reinert L, et al. Melamine-derived carbon sponges for oil-water separation. *Carbon N Y*. 2016;107:198-208. doi:10.1016/j.carbon.2016.05.059
 62. Dong X, Cui M, Huang R, Su R, Qi W, He Z. Polydopamine-Assisted Surface Coating of MIL-53 and Dodecanethiol on a Melamine Sponge for Oil-Water Separation. *Langmuir*. 2020;36(5):1212-1220.

doi:10.1021/acs.langmuir.9b02987

63. Andrew Lin KY, Chang HA, Chen BJ. Multi-functional MOF-derived magnetic carbon sponge. *J Mater Chem A*. 2016;4(35):13611-13625. doi:10.1039/c6ta04619c
64. Dhaka S, Kumar R, Deep A, Kurade MB, Ji S, Jeon B. Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. *Coord Chem Rev*. 2019;380:330-352. doi:10.1016/j.ccr.2018.10.003
65. Banerjee A, Gokhale R, Bhatnagar S, et al. MOF derived porous carbon-Fe₃O₄ nanocomposite as a high performance, recyclable environmental superadsorbent. *J Mater Chem*. 2012;22(37):19694-19699. doi:10.1039/c2jm33798c
66. Ge X, Qin W, Zhang H, Wang G, Zhang, Y. Yu C. Three-dimensional porous Co@C/carbon foam hybrid monolith for exceptional oil-water separation. *Nanoscale*. 2019;11:12161–12168. doi:10.1039/c9nr02819f
67. Bauza M, Turnes Palomino G, Palomino Cabello C. MIL-100(Fe)-derived carbon sponge as high-performance material for oil/water separation. *Sep Purif Technol*. 2021;257:117951. doi:10.1016/j.seppur.2020.117951
68. Huang J, Yung KC, Li G, Wei Z, Meng Z. Nanomagnetism Laser-Reduced Zeolite Imidazole Framework-67 as Magnetic Absorbents for Oil Separation in Water. *IEEE Magn Lett*. 2019;10:1-3. doi:10.1109/LMAG.2019.2892930
69. Yang Y, Tong Z, Ngai T, Wang C. Nitrogen-rich and fire-resistant carbon aerogels for the removal of oil contaminants from water. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014;6(9):6351-6360. doi:10.1021/am5016342
70. Long S, Feng Y, Liu Y, et al. Renewable and robust biomass carbon aerogel derived from deep eutectic solvents modified cellulose nanofiber under a low carbonization temperature for oil-water separation. *Sep Purif Technol*. 2021;254(August 2020):117577. doi:10.1016/j.seppur.2020.117577

71. Wei G, Miao YE, Zhang C, et al. Ni-doped graphene/carbon cryogels and their applications as versatile sorbents for water purification. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2013;5(15):7584-7591. doi:10.1021/am401887g
72. Kabiri S, Tran DNH, Altalhi T, Losic D. Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal. *Carbon N Y*. 2014;80(1):523-533. doi:10.1016/j.carbon.2014.08.092
73. Korhonen JT, Kettunen M, Ras RHA, Ikkala O. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2011;3(6):1813-1816. doi:10.1021/am200475b
74. Jiao Y, Wan C, Li J. Synthesis of carbon fiber aerogel from natural bamboo fiber and its application as a green high-efficiency and recyclable adsorbent. *Mater Des*. 2016;107:26-32. doi:10.1016/j.matdes.2016.06.015
75. Han S, Sun Q, Zheng H, Li J, Jin C. Green and facile fabrication of carbon aerogels from cellulose-based waste newspaper for solving organic pollution. *Carbohydr Polym*. 2016;136:95-100. doi:10.1016/j.carbpol.2015.09.024
76. Chatterjee S, Ke WT, Liao YC. Elastic nanocellulose/graphene aerogel with excellent shape retention and oil absorption selectivity. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2020;111:261-269. doi:10.1016/j.jtice.2020.04.020
77. Liu R-L, Li X-Q, Liu H-Q, et al. Eco-friendly fabrication of sponge-like magnetically carbonaceous fiber aerogel for high-efficiency oil–water separation. *RSC Adv*. 2016;6(36):30301-30310. doi:10.1039/C6RA02794F
78. Bi H, Yin Z, Cao X, et al. Carbon fiber aerogel made from raw cotton: A novel, efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. *Adv Mater*. 2013;25(41):5916-5921. doi:10.1002/adma.201302435
79. Wan W, Zhang R, Li W, et al. Graphene-carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes. *Environ Sci Nano*. 2016;3(1):107-113. doi:10.1039/c5en00125k
80. Lu Y, Yuan W. Superhydrophobic/Superoleophilic and Reinforced Ethyl

Cellulose Sponges for Oil/Water Separation: Synergistic Strategies of Cross-linking, Carbon Nanotube Composite, and Nanosilica Modification. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(34):29167-29176. doi:10.1021/acsami.7b09160

81. Guo Z, Long B, Gao S, et al. Carbon nanofiber based superhydrophobic foam composite for high performance oil/water separation. *J Hazard Mater*. 2021;402(August 2020):123838. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123838
82. Narasimman R, Vijayan S, Prabhakaran K. Carbon particle induced foaming of molten sucrose for the preparation of carbon foams. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol*. 2014;189:82-89. doi:10.1016/j.mseb.2014.08.007
83. Baig N, Alghunaimi FI, Saleh TA. Hydrophobic and oleophilic carbon nanofiber impregnated styrofoam for oil and water separation: A green technology. *Chem Eng J*. 2019;360:1613-1622. doi:10.1016/j.cej.2018.10.042
84. Cheng Y, He G, Barras A, et al. One-step immersion for fabrication of superhydrophobic/superoleophilic carbon felts with fire resistance: Fast separation and removal of oil from water. *Chem Eng J*. 2018;331:372-382. doi:10.1016/j.cej.2017.08.088
85. Zhang A, Chen M, Du C, Guo H, Bai H, Li L. Poly(dimethylsiloxane) oil absorbent with a three-dimensionally interconnected porous structure and swellable skeleton. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2013;5(20):10201-10206. doi:10.1021/am4029203
86. Wang J, Zheng Y. Oil/water mixtures and emulsions separation of stearic acid-functionalized sponge fabricated via a facile one-step coating method. *Sep Purif Technol*. 2017;181:183-191. doi:10.1016/j.seppur.2017.03.024
87. Ye S, Wang B, Shi Y, et al. Superhydrophobic and superelastic thermoplastic polyurethane/multiwalled carbon nanotubes porous monolith for durable oil/water separation. *Compos Commun*. 2020;21:100378. doi:10.1016/j.coco.2020.100378
88. Inagaki M, Kawahara A, Konno H. Sorption and recovery of heavy oils using

- carbonized fir fibers and recycling. *Carbon N Y*. 2002;40(1):105-111. doi:10.1016/S0008-6223(01)00083-5
89. Xiao W, Niu B, Yu M, et al. Fabrication of foam-like oil sorbent from polylactic acid and *Calotropis gigantea* fiber for effective oil absorption. *J Clean Prod*. 2021;278:123507. doi:10.1016/j.jclepro.2020.123507
 90. Lv X, Tian D, Peng Y, Li J, Jiang G. Superhydrophobic magnetic reduced graphene oxide-decorated foam for efficient and repeatable oil-water separation. *Appl Surf Sci*. 2019;416:937-945. doi:10.1016/j.apsusc.2018.10.110
 91. Huang S. Mussel-inspired one-step copolymerization to engineer hierarchically structured surface with superhydrophobic properties for removing oil from water. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014;6(19):17144-17150. doi:10.1021/am5048174
 92. Tu L, Duan W, Xiao W, Fu C, Wang A, Zheng Y. *Calotropis gigantea* fiber derived carbon fiber enables fast and efficient absorption of oils and organic solvents. *Sep Purif Technol*. 2018;192:30-35. doi:10.1016/j.seppur.2017.10.005
 93. Hashim DP, Narayanan NT, Romo-Herrera JM, et al. Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions. *Sci Rep*. 2012;2(1):1-8. doi:10.1038/srep00363
 94. Zhao J, Ren W, Cheng HM. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations. *J Mater Chem*. 2012;22(38):20197-20202. doi:10.1039/c2jm34128j
 95. Pham VH, Dickerson JH. Superhydrophobic silanized melamine sponges as high efficiency oil absorbent materials. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014;6(16):14181-14188. doi:10.1021/am503503m
 96. Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen

- groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon N Y*. 2005;43(8):1758-1767. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.023
97. Qiu S, Yin H, Zheng J, Jiang B, Wu M, Wu W. A biomimetic 3D ordered multimodal porous carbon with hydrophobicity for oil-water separation. *Mater Lett*. 2014;133(2014):40-43. doi:10.1016/j.matlet.2014.06.096
 98. Ahamad T, Naushad M, Ruksana, Alshehri SM. Ultra-fast spill oil recovery using a mesoporous lignin based nanocomposite prepared from date palm pits (*Phoenix dactylifera* L.). *Int J Biol Macromol*. 2019;130:139-147. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.02.038
 99. Hu H, Zhao Z, Gogotsi Y, Qiu J. Compressible carbon nanotube–graphene hybrid aerogels with superhydrophobicity and superoleophilicity for oil sorption. *Environ Sci Technol Lett*. 2014;1(3):214-220. doi:https://doi.org/10.1021/ez500021w
 100. Tian Y, Wu G, Tian X, Tao X, Chen W. Novel erythrocyte-like graphene microspheres with high quality and mass production capability via electrospray assisted self-assembly. *Sci Rep*. 2013;3(1):1-6. doi:10.1038/srep03327
 101. Kharisov BI, Dias HVR, Kharissova O V. Nanotechnology-based remediation of petroleum impurities from water. *J Pet Sci Eng*. 2014;122:705-718. doi:10.1016/j.petrol.2014.09.013
 102. Yang Y, Deng Y, Tong Z, Wang C. Multifunctional foams derived from poly(melamine formaldehyde) as recyclable oil absorbents. *J Mater Chem A*. 2014;2(26):9994-9999. doi:10.1039/c4ta00939h
 103. Ahmed I, Panja T, Khan NA, Sarker M, Yu JS, Jhung SH. Nitrogen-Doped Porous Carbons from Ionic Liquids@MOF: Remarkable Adsorbents for Both Aqueous and Nonaqueous Media. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(11):10276-10285. doi:10.1021/acsami.7b00859
 104. Ding N, Li H, Feng X, et al. Partitioning MOF-5 into Confined and Hydrophobic Compartments for Carbon Capture under Humid Conditions. *J Am Chem Soc*.

2016;138(32):10100-10103. doi:10.1021/jacs.6b06051

105. Saleh TA, Gupta VK. Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: A review. *Adv Colloid Interface Sci.* 2014;211:93-101. doi:10.1016/j.cis.2014.06.006
106. Giacobbe C. Combining a nine-crystal multi-analyser stage with a two-dimensional detector for high-resolution powder X-ray diffraction. *J Appl Crystallogr.* 2018;51(6):1721-1733. doi:10.1107/S1600576718014589
107. Huang Y, Lu R, Chen K. Prediction of firmness parameters of tomatoes by portable visible and near-infrared spectroscopy. *J Food Eng.* 2018;222:185-198. doi:10.1016/j.jfoodeng.2017.11.030
108. Seiler H. Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *Secondary electron emission in the scanning electron microscope.* 1983. 1983;54(11):R1-R18. doi:10.1063/1.332840
109. Gu Y, Rd I. Automated Scanning Electron Microscope Based Mineral Liberation Analysis. *J Miner Mater Charact Eng.* 2003;2(1):33-41.
110. Schüpbach P, Glauser R, Rocci A, Martignoni M. The Human Bone – Oxidized Titanium Implant Interface: A Light Microscopic , Scanning Electron Microscopic , Back-Scatter Scanning Electron Microscopic , and Energy-Dispersive X-Ray Study of Clinically Retrieved Dental Implants. *Clin Implant Dent Relat Res.* 2005;7:36-43.
111. Israr F, Chun D, Kim Y, Kim DK. High yield synthesis of Ni-BTC metal-organic framework with ultrasonic irradiation: Role of polar aprotic DMF solvent. *Ultrason Sonochem.* 2016;31:93-101. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.12.007
112. Yang, N., Song, H., Wan, X., Fan, X., Su Y. A metal (Co)–organic framework-based chemiluminescence system for selective detection of L-cysteine. *Analyst.* 2015;140(8):2656-2663. doi:10.1039/C5AN00022J